

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-334417

(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl.

B01D 53/22
B01D 59/12
B01D 71/02
B01J 19/24
C01B 3/56
H01M 8/04
H01M 8/06

(21)Application number : 2002-145393

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

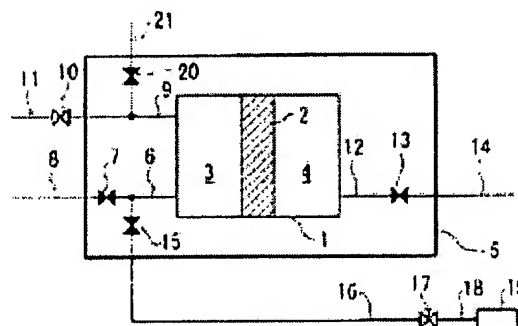
(22)Date of filing : 20.05.2002

(72)Inventor : HARA SHIGEKI

(54) APPARATUS FOR UTILIZING HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE AND PROTECTION METHOD THEREFOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve a purpose for solving the stoppage problem obstructing the practicality of a hydrogen permeable metal film.

SOLUTION: In an apparatus having a hydrogen permeable unit 1 using a hydrogen permeable film 2, temperature sensitive valves 7, 13, 15 and 20 using heat as power sources are connected to pipings 6, 9 and 12, which are connected to a hydrogen supply-side spaces 3 and hydrogen permeating-side space 4, and detect the temperature rise of the apparatus at the time of starting of the apparatus and connect the space 3, the space 4 and pipings 6, 8, 12 and 14 to automatically operate so as to reach a steady operation state and detect the temperature drop of the apparatus at the time of stoppage of the apparatus to be automatically operated so as to remove hydrogen in the spaces 3 and 4 to protect the hydrogen permeable film 2.



(11)特許出願公開番号

特開2003-334417

(P2003-334417A)

(43)公開日 平成15年11月25日(2003.11.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数(参考)
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 D 0 0 6
59/12		59/12	4 G 0 7 5
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 4 G 1 4 0
B 0 1 J 19/24		B 0 1 J 19/24	Z 5 H 0 2 7
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z
審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-145393(P2002-145393)

(22)出願日 平成14年5月20日(2002.5.20)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関 1-3-1

(72) 発明者 原 重樹

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所 つくばセンター内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

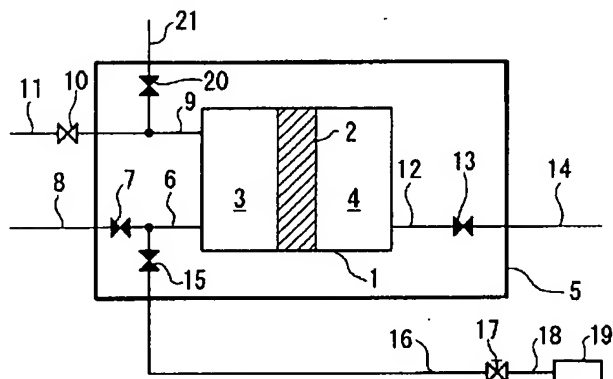
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素透過膜利用装置およびその保護方法

(57) 【要約】

【課題】 水素透過性金属膜の実用化を妨げていた停止の困難を解決するという目的を達成しようとする。

【解決手段】 水素透過膜 2 を用いた水素透過膜ユニット 1 を有する装置において、水素供給側空間 3 および水素透過側空間 4 につながる配管 6, 9, 12 には、熱を動力源とする感温式バルブ 7, 13, 15, 20 が、装置の起動時には装置の温度上昇を検知して、空間 3, 空間 4、配管 6, 8, 12, 14 を接続して定常運転状態にいたるよう自動的に動作するとともに、装置の停止時には装置の温度低下を検知して水素透過膜 2 につながる空間 3, 4 内の水素を除去するよう自動的に動作して、水素透過膜 2 を保護する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を有する装置において、前記水素透過膜の水素供給側空間および水素透過側空間につながる配管に、熱を動力源とする感温式バルブをそれぞれ 1 つ以上有しており、これらのバルブの動作を装置自身が持つ熱により行うことにより、装置の起動時には、装置の温度上昇を検知して自動的にこれらのバルブを動作して定常運転状態にいたらしめ、装置の停止時には、装置の温度低下を検知して自動的にこれらのバルブを動作して水素透過膜につながる前記空間内の水素を除去することを特徴とする水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 2】 前記水素透過膜がパラジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、白金、ルテニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、カルシウム、ランタン、からなる群より選ばれる金属又は合金の 1 種又は 2 種以上を構成要素として含むことを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 3】 前記水素透過膜利用装置が水素分離装置、水素同位体分離装置あるいは膜反応器であることを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 4】 前記水素透過膜利用装置が燃料電池システムであることを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 5】 前記感温式バルブのうち少なくとも 1 つが磁石式感温バルブであることを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 6】 前記感温式バルブのうち少なくとも 1 つが気体吸着媒体を用いたものであることを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 7】 前記気体吸着媒体の一部または全てに水素吸蔵合金が用いられていることを特徴とする請求項 6 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 8】 前記感温式バルブが感温部 1 つに対して 2 つ以上の動作部を有することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 9】 前記水素透過膜に接する空間に不活性ガスを導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 10】 前記水素透過膜に接する空間に大気を導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 11】 前記水素透過膜に接する空間を排気することにより該空間内の水素を除去することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 12】 水素等を含む可燃性ガスを前記水素透過膜に供給する装置において、前記水素透過膜に接する空間に大気を導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

バルブを用いてバイパスするバイパス手段を有することを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 13】 前記水素透過膜ユニットに供給するガスを生成する改質器を有し、該改質器の上流に前記感温式バルブを配置したことを特徴とする請求項 1 記載の水素透過膜利用装置の保護方法。

【請求項 14】 水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を有する装置において、前記水素透過膜の水素供給側空間および水素透過側空間につながる配管には、装置自身が持つ熱を動力源とする感温式バルブがそれぞれ 1 つ以上設けられ、前記感温式バルブが、装置の起動時には装置の温度上昇を検知して定常運転状態にいたるよう自動的に動作するとともに、装置の停止時には装置の温度低下を検知して水素透過膜につながる前記空間内の水素を除去するよう自動的に動作して、前記水素透過膜が保護されることを特徴とする水素透過膜利用装置。

【請求項 15】 前記水素透過膜がパラジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、白金、ルテニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、カルシウム、ランタン、からなる群より選ばれる金属又は合金の 1 種又は 2 種以上を構成要素として含むことを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 16】 前記水素透過膜利用装置が水素分離装置、水素同位体分離装置あるいは膜反応器であることを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 17】 前記水素透過膜利用装置が燃料電池システムであることを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 18】 前記感温式バルブのうち少なくとも 1 つが磁石式感温バルブであることを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 19】 前記感温式バルブのうち少なくとも 1 つが気体吸着媒体を用いたものであることを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 20】 前記気体吸着媒体の一部または全てに水素吸蔵合金が用いられていることを特徴とする請求項 1 9 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 21】 前記感温式バルブが感温部 1 つに対して 2 つ以上の動作部を有することを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 22】 前記水素透過膜に接する空間に不活性ガスを導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 23】 前記水素透過膜に接する空間に大気を導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

【請求項 24】 前記水素透過膜に接する空間に大気を導入することにより水素を除去することを特徴とする請求項 1 4 記載の水素透過膜利用装置。

することにより水素を除去することを特徴とする請求項1記載の水素透過膜利用装置。

【請求項25】 水素等を含む可燃性ガスを前記水素透過膜ユニットに供給していない間、このガスを感温式バルブを用いてバイパスするバイパス手段を有することを特徴とする請求項1記載の水素透過膜利用装置。

【請求項26】 前記水素透過膜ユニットに供給するガスを生成する改質器を有し、該改質器の上流に前記感温式バルブを配置したことを特徴とする請求項1記載の水素透過膜利用装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素透過膜を用いて水素を含む気体より水素を分離する水素透過膜利用装置およびその保護方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ある種の金属膜は水素のみを通して他の物質を全く通さないことから、水素製造への応用に期待が寄せられている。しかしながら、このような水素透過性金属膜には一般にそれぞれの膜によって異なる使用限界温度(T_c)があり、この温度以下で水素雰囲気さらすと強度の低下、割れ、崩壊等を生じる可能性がある。したがって、水素透過膜は T_c 以上の温度で使用し、装置を停止する際には水素を除去してから膜の温度を下げなければならない。一般には、水素透過膜の温度が T_c 以上のうちにアルゴンや窒素といった不活性ガスを導入して、水素透過膜の水素供給側および水素透過側の水素をこれらのガスとともに外部に排出して除去し、その後で温度を下げることににより装置の停止を行う。

【0003】特開2001-118594号公報には、停止の際に水素透過膜の水素供給側に空気を導入して水素を追い出すとともに、水素透過側の水素も水素透過膜を通して除去する方法が開示されている。また、特開2001-229951号公報には、水蒸気を導入して水素を追い出し、これを燃料電池発電ユニットで消費して除去する方法、が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの中で使用されるバルブについては特別な検討がなされていない。ところで、水素透過膜の保護のために用いるバルブは、装置の起動および停止の際にしか操作しないが、ここに通常の電磁バルブや圧縮空気で作動するバルブを用いたのでは、定常運転中にもエネルギーを消費する。このエネルギー損失は、長時間運転する化学プラントやエネルギー効率が重視される燃料電池では決して無視できるものではない。

【0005】また、電気制御に頼った普通の保護方法では、バルブ動作のための電力系や電子制御系にトラブルがあった場合には対処ができない。水素透過性金属膜と

のが用いられるにもかかわらず、いったんそのようなトラブルに遭遇すると膜は崩壊してしまい、水素分離能を完全に失ってしまう。しかも、水素透過膜の崩壊は、装置全体の機能をも完全に不能にしてしまうことが多い。したがって、水素透過膜の保護については細心の注意を払う必要がある。

【0006】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、水素透過性金属膜の実用化を妨げていた停止の困難を解決するという目的を達成しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】ところで、水素透過膜は T_c 以上の温度で用いられるため、水素透過膜利用装置は必ず装置内のどこかに熱源を有している。しかも、水素透過膜を保護するためのバルブ操作は通常、装置の起動・停止時のみであり、その際にはその熱源の温度が必ず上下する。そこで、この熱源を有効に活用できないかを検討した結果、以下の方法により上記の問題を解決できることが分かった。

【0008】すなわち、本発明は、水素透過能を発現する金属または合金からなる水素透過膜を有する装置において、前記水素透過膜の水素供給側空間および水素透過側空間につながる配管に、熱を動力源とするバルブ(感温式バルブ)をそれぞれ1つ以上設置し、これらのバルブの動作を装置自身が持つ熱により行うことにより、装置の起動時には装置の温度上昇を検知して自動的にこれらのバルブを動作して定常運転状態にいたらしめ、装置の停止時には装置の温度低下を検知して自動的にこれらのバルブを動作し、水素透過膜につながる空間内の水素を除去することにより上記課題を解決した。

【0009】これにより、 T_c 以下の温度で水素透過膜を水素にさらさずにすむため、膜の崩壊を防ぐことができる。しかも、このように熱で動作する感温式バルブを用いることにより、水素透過膜の起動停止に必要なバルブ操作のために特別な電気エネルギー等を消費せず、かつ電子制御も必要としないシステムを完成させることができる。

【0010】ここで用いられる感温式バルブは感温部の熱を検知し、バルブに固有のある温度 T_o を境に動作するもので、 T_o 以上では開き T_o 以下では閉じる開閉バルブ、 T_o 以上では閉じ T_o 以下では開く開閉バルブ、 T_o の前後で流路を切り替える3方バルブなど様々なものを用いることができる。感温式バルブの動作原理としては、たとえばバイメタルや形状記憶合金が熱とともに変形する性質を利用したものや、熱電対や熱電素子を用いて発生した電力で電磁バルブを動かすものなどがあり、もちろんこれらを用いることができる。しかしながら、以下に説明するように、磁石を用いたものおよび気体吸着媒体を用いたものは特に有効である。

【0011】磁石(強磁性体、弱磁性体など)を用いた

いたものは、たとえば特開平8-270935号公報に開示されているものを用いることができる。これは、ガスの流路内に配置した弁体にT_oをキュリー点とする温度感知用磁石（感温部）を設け、これと対向してキュリー点がこれよりずっと高い別の磁石（動作部）を配置したものである。この様な構成とすることにより、低温時には2つの磁石が磁力により弁体を開位置に保持し、温度が上昇すると、T_o付近で温度感知用磁石の飽和磁化が急激に低下してもう一方の磁石から離れ、バネなどの力により弁体が閉位置に移動する。すなわち、バルブの開閉をT_oの前後で熱のみによって行うことができる。

【0012】このような磁石を用いた感温式バルブは温度に対して極めて敏感に、かつ長期にわたって繰り返し動作でき、しかも、動作温度T_oは磁石の性質で決まるので、装置組立後の動作温度調整が不要なことなどから、本発明には特に適しているものである。なお、特開平8-270935号公報には高温で閉じ、低温で開くバルブについて示されているが、簡単な改良により、高温で開き低温で閉じるバルブや、温度によって流路を変える3方バルブなどにすることができ、本発明においては、これらすべてのバルブを適応することができるのは言うまでもない。また、磁石を用いた感温式バルブはそれ以外にも様々な改良が提案されており（たとえば、特開平10-300078号公報）、それらも本発明において有効に適応することができる。

【0013】気体吸着媒体を用いた感温式バルブとしては、特開昭61-270505号公報に開示された原理に基づくものが数多く提案されている。これは、ピストンを内蔵するシリンダー内に水素吸蔵合金と水素を封入し、水素吸蔵合金を加熱することにより吸蔵していた水素を放出させ、その水素圧でピストンを押し出し、逆に水素吸蔵合金を冷却することにより水素を吸蔵させ、それによる水素圧の低下やピストンの自重などによりピストンを引き戻すアクチュエータとされている。このように熱により伸縮動作をおこなうアクチュエータを用いることにより、上述した磁石を用いた感温式バルブと同様、開閉バルブ、3方バルブなど様々なものを作製することができる。

【0014】このような気体吸着媒体を用いた感温式バルブを用いることが本発明にとって好適であるのは、水素吸蔵合金を入れた容器（感温部）とシリンダー（動作部）を配管で接続することにより、温度を検知するのに最も好ましい位置に感温部を配置し、これとは離れた自由な位置に動作部を設けることができるからである。その上、配管を分岐して、1つの感温部に対して複数の動作部を接続すれば、それら複数の動作部を一斉に動かすことも可能となる。さらに、感温部を熱電素子を用いて加熱できるようにすることにより、熱のみでなく電気的にもバルブ制御をおこなって、バルブの制御を2系統平行に設け、例えば、1つは常時動作し、もう1つは特定の条件下で動作するようにすることができ、また、2つの感温部を設けて、それぞれ異なる温度で動作するようにすることも可能である。

を向上することができるため非常に便利である。また、実開昭56-134468号公報のような、さらに異なった構造のものも用いることができる。

【0015】なお、特開昭61-270505号公報は水素吸蔵合金と水素を用いているが、かならずしもこの組み合わせでなければならないわけではない。実際、他の気体吸着媒体と気体の組み合わせがこれまでも提案されている。本発明においては、これから開発されるものも含め、上記以外の様々な気体吸着媒体を利用した感温式バルブを有効に適用することができる。

【0016】本発明においては、前記水素透過膜がパラジウム、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、白金、ルテニウム、ニオブ、タンタル、マグネシウム、カルシウム、ランタン、からなる群より選ばれる金属又は合金の1種又は2種以上を構成要素として含むことができる。

【0017】具体的には、ここで用いられる水素透過膜として、優れた水素選択性と透過速度を有するパラジウム系合金膜、パラジウム膜、アモルファスパラジウム-シリコン系合金膜、バナジウム系合金膜、バナジウム膜、アモルファスジルコニウム-ニッケル系合金膜、ジルコニウム膜、アモルファスハフニウム-ニッケル系合金膜、ニオブ系合金膜、ニオブ膜、タンタル膜、アモルファスチタン-鉄合金膜、チタン-ニッケル合金膜、チタン-銀合金膜、アモルファス希土類-ニッケル系合金膜、ジルコニウム-鉄-マグネシウム合金膜、ジルコニウム-鉄-カルシウム系合金膜等があげられる。これらはそれぞれ単独で用いられることもあるが、バナジウム-ニッケル合金膜をはじめとするいくつかの合金膜は、表面にパラジウムや白金などといった他の金属を被覆した形で用いられることがある。

【0018】また、水素透過速度の向上を目指して、アルミナ等からなる多孔質体を支持体とし、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム等をその表面に被覆、あるいはその細孔内に充填または担持させたものも水素透過膜として用いられる。このような水素透過能を発現する金属または合金を利用した水素透過膜は、膜によって使用限界温度T_cやその時の許容水素分圧は異なるが、いずれも室温付近の低温で水素雰囲気にならずと膜が崩壊する可能性があるため、何らかの対処法が熱望されていたものである。なお、水素透過性金属膜を室温付近で水素にさらすことができないのは一般的な現象であり、したがって、上記の水素透過膜に限らず、今後開発されるものも含め、あらゆる水素透過性金属膜に対して本発明は有効である。

【0019】このような水素透過膜を利用した前記水素透過膜利用装置は、水素分離装置、水素同位体分離装置あるいは膜反応器、または、燃料電池システムであることができる。

【0020】本発明の装置としては、例えば、図1に示すように、水素気体供給源1から供給された水素気体は、水素透過膜2を透過し、水素分離装置3で水素と水素同位体を分離し、水素同位体分離装置4で水素同位体を分離し、燃料電池システム5で水素を消費する。

ル、ガソリンなどから水蒸気改質により得られた二酸化炭素などを含む混合ガスから水素を取り出す水素製造装置、化学プラントのオフガスに含まれる水素を回収するための水素分離装置、粗製水素に含まれる不純物を除去する水素精製装置などがあげられる。

【0021】水素同位体分離装置は水素透過速度が水素同位体によって異なることを利用して、たとえば重水素と軽水素を分離するものである。

【0022】膜反応器は触媒と分離膜を1つの反応器内に配置したものであるが、この分離膜として水素透過膜を用いることができる。膜反応器を用いて化学反応を行うことにより、反応生成物のうちの水素のみを反応領域から除去したり、膜を通して水素を反応領域に供給したりすることによって、反応の促進や制御が期待できる。また、一口に膜反応器と言っても様々なものがあり、たとえば、敢えて触媒を反応器内に充填するのではなく水素透過膜自体が持つ触媒活性を利用したものなどもあるが、本発明がこのような様々な膜反応器に対して有効であることは言うまでもない。

【0023】本発明においては、前記水素透過膜に接する空間に不活性ガスや大気を導入すること、および／または、前記水素透過膜に接する空間を排気することにより該空間内の水素を除去することができる。

【0024】水素を除去する方法としては、不活性ガスを導入し、これとともに水素を水素透過膜モジュール外に追い出す方法、大気を導入して水素を追い出すとともに、酸素と水素との反応も利用して水素を除去する方法、真空ポンプなどにより排気して除去する方法が考えられるが、本発明はこれらいずれの方法にも適用することができる。

【0025】いずれの場合にも起動・停止の際に必要なバルブは最低2つある。すなわち、水素を除去するために不活性ガスや大気を導入する際にはそれらのガス導入のためのバルブ、排気装置を用いてガスを排気する際には外部からガスが隙限なく流入するのを防ぐためのバルブである。このようなバルブは水素供給側空間および水素透過側空間にそれぞれ最低1つずつ接続されていることが必要であり、これら有感温式バルブにすることができる。有感温式バルブはこのような用途に用いられるので、その位置は必ずしも水素透過膜ユニットに直結した配管上である必要はない。

【0026】たとえば、水素透過膜ユニットに水素を供給する改質器を有する装置においては、有感温式バルブを改質器の上流に配置することにより、改質器および水素透過膜ユニットの水素供給室を不活性ガスにより置換しても構わない。改質器は、その停止中に燃料であるメタノールや水などが残留していると、改質触媒の表面に付着して触媒の性能が低下する。したがって、本発明を用いて改質器内の気体も不活性ガスに置換することによ

【0027】また、有感温式バルブとして開閉バルブの他3方バルブなど様々なものを適切に用いるべきである。たとえば、燃料電池システムでは水素透過膜がまだ暖まっていない間、水素透過膜ユニットへ供給されるガスをバイパスして、燃焼室でこのガスを燃焼しなければならない場合がある。このような装置においては、水素等を含む可燃性ガスを前記水素透過膜ユニットに供給していない間、このガスを有感温式バルブを用いてバイパスするバイパス手段を有することが好ましいが、その際、有感温式バルブとしては、3方バルブやその他の切替バルブなどを用いることが非常に有用である。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第1実施形態を、図面に基づいて説明する。図1は本実施形態における水素透過膜利用装置を示す模式図であり、図1において、符号1は水素透過膜ユニット、2は水素透過膜、3は水素供給室（水素供給側空間）、4は水素透過室（水素透過側空間）、5は恒温槽である。

【0029】本実施形態の水素透過膜利用装置は水素精製装置とされ、水素透過膜2を有する水素透過膜ユニット1が恒温槽5内部に配置されている。水素透過膜ユニット1の内部は水素透過膜2で水素供給室3と水素透過室4に分断されている。

【0030】水素透過膜2は水素透過膜ユニット1内を分断していればよく、この水素透過膜ユニット1内部を分断する隔壁等に設けられた開口部に取り付けられていることができる。この水素透過膜2はパラジウム-銀系合金膜が用いられ、この材料は200℃以下では膜崩壊の原因となる α - β 相転移が起こるため、これが使用限界温度 T_c となる。

【0031】水素供給室3には配管6、9が接続され、配管6には有感温式開閉バルブ7と有感温式開閉バルブ15とが並列に接続されている。有感温式開閉バルブ7には、粗製水素を水素供給室3に供給する配管8が接続されている。有感温式開閉バルブ15には配管16、ニードルバルブ17、配管18を介して窒素貯蔵タンク19が接続されている。配管9には、バルブ10と有感温式開閉バルブ20とが並列に接続されている。有感温式開閉バルブ20には、外気に繋がる配管21が接続され、バルブ10には排気用の配管11が接続されている。これら水素供給室3、配管6、および、配管9は、水素透過膜2に連通されて密閉可能な空間である水素供給側空間を形成している。

【0032】水素透過室4には、配管12が取り付けられており、配管12には有感温式開閉バルブ13を介して配管14が接続され、この配管14を通して精製された水素を取り出すようになっている。これら水素透過室4、および、配管12は、水素透過膜2に連通されて密閉可能な空間である水素透過側空間を形成している。

【0033】これらの感温式開閉バルブ（感温式バルブ）7, 13, 15, 20のうち、感温式開閉バルブ7, 13は、T0以上では開状態、T0以下では閉状態となる構成とされており、感温式開閉バルブ15, 20はT1以下で開状態、T1以上では閉状態となる構成とされている。ここで、T0は定常運転時の恒温槽5内の温度より若干低い温度であり、T1はT0よりさらに若干低い温度であり、これらはTcに比べて十分高いものとされる。なお、ここでは、説明をわかりやすくするため、水素透過膜ユニット1、水素透過膜2、および、恒温槽5内の温度はほぼ一致するものとする。

【0034】図5は本実施形態における感温式バルブを示す断面図である。具体的には、感温式バルブ7, 13は、図5に示すように、円筒形のケース71の底部位置に吸気口72が設けられ、この吸気口72と対向した底部が排気口73を有するケース部74により閉塞されている。ケース71内部には吸気口72側に感温磁石75が固定されるとともに、図示左右方向に移動自在に磁石76が設けられる。このケース71の中央付近の吸気口72に接続された内側位置には、弁ポート77が突出して設けられている。

【0035】感温磁石75は、感温部とされ、リング状に形成して外殻であるケース71に固定されている。この感温磁石75は、Ni₉₁Cu₉合金等からなるものとされ、磁気的特性が急激に変化するキュリー点（例えば250℃）をもつものとされている。磁石76は、ケース71の内面、ケース部74内側および感温磁石75との対向面に所定の隙間78を介して感温磁石75に対向して設けられる。この磁石76は、感温磁石75と磁力により引き付け合うもので、感温磁石75側に突出した突出部を有し、この突出部先端で弁ポート77と接触可能な対向する位置に弁部材76aが固定されている。ばね79は、磁石76を感温磁石75から遠ざかる方向に付勢するよう感温磁石75内側位置に設けられる。

【0036】ケース71とケース部74との内部においては、弁部材76aとこの弁部材76aに対向する弁ポート77とによってバルブが形成され、吸気口72から、弁ポート77、隙間78、排気口73への流路の開閉が可能となる。

【0037】具体的には、低温状態で、磁石76は感温磁石75に引き付けられて、弁部材76aが弁ポート77を密閉しており、感温式開閉バルブ7, 13は閉状態となっている。ケース71が加熱されることによって、ケース71に固定された感温磁石75が加熱され、感温磁石75の温度が組成により決まるキュリー点に達すると、磁石76は感温磁石75に引き付けられなくなり、ばね79によりケース部74側に押しつけられ、弁部材76aがケース部74側へ移動して弁ポート77を開放する。これにより感温式開閉バルブ7, 13は開状態となる。

【0038】感温磁石75は非常に熱的ヒステリシスが小さく、数度以下の温度変化で元の状態に復帰する。感温磁石75が復帰すると磁石76は再び感温磁石75に引き付けられ弁ポート77を閉じる。この間はわずかな時間のため、感温部としての感温磁石75の温度変化に迅速に対応することが可能となる。また、設定温度を変更したいときも、所定の組成をもつ感温磁石75を組み合わせればよく、非常に簡単に行うことができる。

【0039】感温式バルブ15, 20は、図6に示すように、円筒形のケース81の底部位置に吸気口82が設けられ、この吸気口と対向した底部が排気口83を有する弁体84により閉塞されている。ケース81内部には吸気口82側に感温磁性体85が設けられるとともに、磁石86が設けられ、弁体84にはその中央付近内側に弁ポート87が突出して設けられている。

【0040】感温磁石85は、感温部とされ、リング状に形成して外殻であるケース81に固定されている。この感温磁石85は、たとえば、Ni₈₉Cu₁₁合金等からなり、磁気的特性が急激に変化するキュリー点（例えば240℃）をもつものとされている。磁石86は、ケース81の内面および感温磁石85との対向面に所定の隙間88を介して感温磁石85に対向して設けられ、感温磁石85と磁力により引き付け合うもので、感温磁石85と反対側の面に弁部材86aが固定されている。ばね89は磁石86を感温磁石85から遠ざける方向に付勢するよう感温磁石85内側位置に設けられる。

【0041】ケース81と弁体84との内部においては、弁部材86aとこの弁部材86aに対向する弁体84の弁ポート87とによってバルブが形成され、吸気口82から、隙間88、弁ポート87、排気口83への流路の開閉が可能となる。

【0042】具体的には、低温状態で、磁石86は感温磁石85に引き付けられて、弁部材86aが弁ポート87から離間しており、感温式開閉バルブ15, 20は開状態となっている。ケース81が加熱されることによって、ケース81に固定された感温磁石85が加熱され、感温磁石85の温度が組成により決まるキュリー点に達すると、磁石86は感温磁石85に引き付けられなくなり、ばね89により感温磁石85から遠ざかるように付勢され、弁部材86aが弁体84側へ移動して弁ポート87を閉塞する。これにより感温式開閉バルブ15, 20は閉状態となる。

【0043】感温磁石85も非常に熱的ヒステリシスが小さく、数度以下の温度変化で元の状態に復帰する。感温磁石85が復帰すると磁石86は再び感温磁石85に引き付けられ弁ポート87を開く。この間はわずかな時間のため、感温部としての感温磁石85の温度変化に迅速に対応することが可能となる。また、設定温度を変更したいときも、所定の組成をもつ感温磁性体85を組み合わせればよく、非常に簡単に行うことができる。

【0044】次に操作方法について説明する。

【0045】起動前、バルブ 10 および感温式開閉バルブ 7, 13 は閉状態とされ、感温式開閉バルブ 15, 20 は開状態とされている。また、水素供給側空間である水素供給室 3 は大気圧の窒素で満たされており、水素透過側空間である水素透過室 4 は真空に維持されている。装置を起動する際には、恒温槽 5 を用いて水素透過膜ユニット 1 を加熱しさえすればよい。恒温槽 5 内の温度が T_1 を越えると、感温式開閉バルブ 15, 20 が自動的に閉状態となり、さらに T_0 を越えると感温式開閉バルブ 7, 13 が自動的に開状態となる。これにより配管 6 を通して若干量の不純物ガスを含む粗製水素が導入され、起動操作が自動的に完了する。

【0046】恒温槽 5 内を T_0 以上の温度に保った状態を維持することで、水素精製を行うことができる。これにより、水素透過室 4 を介して配管 14 より高純度水素を得ることができる。なお、粗製水素を処理するにつれて不純物ガスが水素供給室 3 に蓄積されるので、バルブ 10 を開いて連続的または間欠的に水素供給室 3 内のガスを排出する。こうすることにより多量の粗製水素を長時間にわたって処理することが可能となる。また、定常運転中に窒素貯蔵タンク 19 に十分な量の窒素を加圧状態で充填しておく。

【0047】装置を停止する際には、バルブ 10 を閉じた状態で、恒温槽 5 の加熱を停止しさえすればよい。恒温槽 5 内の温度が低下して T_0 になると感温式開閉バルブ 7, 13 が自動的に閉状態となる。さらに、恒温槽 5 内の温度が低下して T_1 になると感温式開閉バルブ 15, 20 が自動的に開状態となる。

【0048】これによって、ニードルバルブ 17 で流量制御された窒素ガスが水素供給室 3 および配管 6 等の水素供給側空間に導入され、水素供給室 3 内は窒素に置換される。一方、水素透過室 4 内部の残留ガスは水素であるが、これも水素透過膜 2 を通して水素供給室 3 へ移動するため、窒素導入ライン 15, 16, 17, 18, 19 が水素供給室 3 側にしか接続されていなくとも、水素透過室 4 側の水素も除去することができる。

【0049】したがって、上記のようにして水素供給側空間を窒素で満たし、水素透過側空間を真空にすることができるので、その後、恒温槽 5 内の温度が T_c を下回った場合でも、水素透過膜 2 を崩壊させることはない。以上をもって水素精製装置の停止操作が自動的に完了する。なお、水素供給側空間への窒素の供給は窒素貯蔵タンク 19 が空になった時点で自然に終了する。窒素置換後には水素透過膜ユニット 1 内に大気が入り込んでしまわないが、もし、これが不都合な場合は配管 21 を細く、長いものにしておけば、大気の逆流を充分な程度防ぐことができる。

【0050】このように本発明を用いることにより、水素透過膜 2 を用いて、水素供給室 3 と水素透過室 4 との間で、水素の透過を促進し、水素供給室 3 内の水素濃度を高め、水素透過室 4 内の水素濃度を下げ、水素供給室 3 と水素透過室 4 との間の水素濃度差を大きくし、水素透過膜 2 を通して水素を供給室 3 から透過室 4 へ透過させることができる。水素供給室 3 内の水素濃度を高めるには、水素供給室 3 内の水素濃度を高めるための装置を設けることができる。水素供給室 3 内の水素濃度を高めるための装置としては、水素供給室 3 内の水素濃度を高めるための装置を設けることができる。水素供給室 3 内の水素濃度を高めるための装置としては、水素供給室 3 内の水素濃度を高めるための装置を設けることができる。

みによって行うことができ、したがって、電気系統のトラブルがあっても安全に停止することができる。特に、不慮の事故で恒温槽 5 の加熱が突然停止したとしても水素透過膜を崩壊させることがない。

【0051】以下、本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第 2 実施形態を、図面に基いて説明する。図 2 は本実施形態における水素透過膜利用装置を示す模式図であり、前述の第 1 実施形態と対応する構成要素には同一の符号を付しその説明を省略する。

【0052】すなわち、本実施形態は、第 1 実施形態における感温式開閉バルブ 7, 13 を感温式 3 方バルブ 7', 13' とし、窒素導入のための配管 16 を感温式 3 方バルブ 13' に接続するとともに、配管 21 を水素透過室 4 に接続した構成とされている。

【0053】感温式 3 方バルブ 7' は、配管 6, 8, 22 に接続され、温度 T_0 以上で配管 8 を配管 6 と接続し、温度 T_0 以下では配管 22 を配管 6 と接続するものとされる。一方、感温式 3 方バルブ 13' は、配管 12, 14, 16 に接続され、温度 T_1 以上で配管 14 を配管 12 と接続し、温度 T_1 以下では配管 16 を配管 12 と接続するものとされている。これら感温式 3 方バルブ 7', 13' は前述の感温式開閉バルブ 7, 13 等のように、温度によって、接続状態を切替できるものならばどのような構造であってもよい。

【0054】また、配管 21 は水素透過室 4 に接続され、配管 22 が外気へとつながった状態とされている。ここでは、感温式開閉バルブ 20 の動作温度が T_0 に設定されている。

【0055】次に操作方法について説明する。

【0056】起動前、バルブ 10 は閉状態とされ、感温式開閉バルブ 20 は開状態とされ、また、感温式 3 方バルブ 7', 13' は水素透過膜 2 の水素供給側空間および水素透過側空間を配管 8, 14 と隔離する状態とされている。これら水素供給室 3, 水素透過室 4 は大気圧の窒素で満たされている。

【0057】本実施形態の装置を起動するには恒温槽 5 を加熱しさえすればよい。恒温槽 5 内の温度が T_1 に達すると、感温式バルブ 13' が自動的に動作し、続いて、恒温槽 5 内の温度が T_0 に達すると感温式バルブ 7', 20 が自動的に動作する。すなわち、温度上昇により、感温式 3 方バルブ 13' により配管 12 と配管 14 とが接続され、次いで、感温式バルブ 7' により配管 8 と配管 6 とが接続されるとともに、感温式開閉バルブ 20 が閉じることにより水素供給側と水素透過側とが分離される。以上をもって起動操作が自動的に完了する。

【0058】恒温槽 5 内を T_0 以上の温度に保つことで、水素精製を行うことができる。水素精製時には、配管 8 から供給された粗製水素が水素透過膜 2 を通して精製され、配管 14 より高純度水素が得られる。ここで、バルブ 10 を開いて連続的または間欠的に水素供給室 3 内のガスを排出する。こうすることにより多量の粗製水素を長時間にわたって処理することが可能となる。また、定常運転中に窒素貯蔵タンク 19 に十分な量の窒素を加圧状態で充填しておく。

室3内のガスを排出することにより多量の粗製水素を長時間にわたって処理することが可能となる。また、定常運転中に窒素貯蔵タンク19に十分な量の窒素を加圧状態で充填しておく。

【0059】装置を停止する際には、バルブ10を閉じた状態で、恒温槽5の加熱を停止しさえすればよい。恒温槽5内の温度がT0になると、感温式開閉バルブ20、感温式3方バルブ7'が自動的に動作し、続いて、同温度がT1になると、感温式バルブ13'が自動的に動作する。すなわち、温度下降により、感温式開閉バルブ20は開状態となるとともに、感温式3方バルブ7'は、配管6と配管22とを接続する状態となり、次いで、感温式3方バルブ13'は配管16と配管12とを接続する状態となる。これにより、配管16から配管12、水素透過室4、配管21、配管9、水素供給室3、配管6、配管22のラインがつながる。

【0060】その結果、ニードルバルブ17で流量制御された窒素ガスが水素透過側空間に導入され、さらに、配管21、感温式開閉バルブ20、配管9を介して水素供給側空間に導入され、水素透過膜2両側空間の残留ガスは窒素に置換される。その後、恒温槽5内の温度がTcを下回っても水素透過膜2を崩壊させることはない。以上をもって水素精製装置の停止操作が自動的に完了する。なお、窒素の供給は窒素貯蔵タンク19が空になった時点で自然に終了する。その後、水素透過膜ユニット1内に大気が入ることが不都合であれば、前述の実施形態1における配管21と同様、配管22を充分細く、長いものにしておけばよい。

【0061】本実施形態においては、上記の第1実施形態と同様の効果を奏するとともに、水素精製装置の停止時に水素透過膜2の両側空間を同圧に保つことができ、膜に不必要な応力をかけることがないので、膜の寿命を延ばすことができる。しかも、第1実施形態と同様、水素透過膜2に関わる起動・停止を恒温槽5の加熱・停止のみによって行うことができ、したがって、電気系統のトラブルがあっても安全に停止することができる。

【0062】以下、本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第3実施形態を、図面に基づいて説明する。図3は本実施形態における水素透過膜利用装置を示す模式図であり、前述の第1、第2実施形態と対応する構成要素には同一の符号を付しその説明を省略する。

【0063】本実施形態における水素透過膜利用装置は、燃料電池発電ユニット26に水素を供給するシステムとされており、このシステムにおいて、基本的な構造は第2実施形態と同様なものとされている。本実施形態において、第2実施形態と異なるのは、まず、水素供給ラインに改質器23が設置されたことである。これにともなってバルブ7'の位置を改質器23の原燃料供

【0064】さらに、バルブ7'、10'は、それぞれ感温式バルブの動作部とされており、これらをバイパス配管31で接続するとともに、これらバルブ7'、10'を動作させるために恒温槽5外側に位置する燃焼部25付近の温度を感知する感温式バルブの感温部32を燃焼部25付近に設ける構成とした。

【0065】バルブ7'は4方バルブとされ、感温部32の温度がT0以上の場合には配管29と配管30、および配管22と配管31をそれぞれ接続し、感温部32の温度がT0以下の場合には配管22と配管29、および配管30と配管31をそれぞれ接続するものとされている。一方、バルブ10'は3方バルブとされ、感温部32の温度がT0以上の場合には配管9と配管11とを接続し、感温部32の温度がT0以下の場合には配管31と配管11とを接続するものとされている。

【0066】また、バルブ20'およびバルブ13'は、感温部32の温度に対しT0を境に第2実施形態と同様の動作をする感温式バルブの動作部であるが、これも恒温槽5の外に位置している。

【0067】これら4つの感温式バルブの動作部は、いずれも気体吸着媒体33を内蔵する感温部32と図示されていない配管でつながっており、同時に動作する構成とされる。ここでT0は定常運転時の感温部32の温度より若干低い温度に設定される。また、水素透過膜2がTcのときの感温部32の温度より、T0のほうが充分高いよう設定されている。

【0068】なお、符号24および25は改質器23および恒温槽5を加熱するための燃焼部であり、符号27は燃料電池発電ユニット26に空気を導入する配管、符号28は、燃料電池ユニット26から排気をするための配管である。

【0069】次に操作方法について説明する。

【0070】起動時には、感温式バルブの動作部7'、10'、13'によって、改質器23および水素透過膜ユニット1に連通する空間は隔離され、大気圧の窒素で満たされている。この時、感温式バルブの動作部7'、10'によって、配管30はバイパス配管31を介して配管11に接続されている。このため、メタン、メタノール、ガソリンなどの原燃料は、水蒸気とともにこれらの配管30、31、11を通して燃焼部24、25に供給され、改質器23および恒温槽5を加熱する。

【0071】水素透過膜2の温度がTcを越え、その後感温部32の温度がT0に到達すると、感温バルブの各動作部7'、10'、13'、20'が自動的に一斉に動作する。その結果、配管30、4方バルブ7'および配管29を通して原燃料が改質器23に供給され、水蒸気改質反応などにより得られた水

3に導かれる。

【0072】この中に含まれていた水素の大半は水素透過膜2を通して分離され、配管12、バルブ13' ' ' および配管14を通して燃料電池発電ユニット26へ送られ、ここで配管27から供給される空気と反応して電力を得る。水素透過膜2を透過しなかったガスは配管9、3方バルブ10' ' ' および配管11を経由して燃焼部24、25に供給され、改質器23および恒温槽5の加熱に使用される。なお、この時開閉バルブ20' ' ' は閉じており、水素供給側と水素透過側は隔離されている。

【0073】こうして起動動作は完了し、定常運転に入る。定常運転中には窒素貯蔵タンク19に十分な量の窒素を加圧状態で充填しておく。

【0074】装置を停止する際には、恒温槽5の加熱を停止すればよい。感温部32の温度が降下してT0に達すると、感温式バルブの各動作部7' ' ' , 10' ' ' , 13' ' ' , 20' ' ' は一斉に動作し、配管16から配管12、水素透過室4、配管21、配管9、水素供給室3、配管6、改質器23、配管29、配管22のラインがつながる。これによって、ニードルバルブ17で流量制御された窒素ガスが水素透過側および水素供給側に導入され、水素透過膜2の両側空間および改質器23内の残留ガスは窒素に置換される。したがって、その後、恒温槽5内の温度がTcを下回っても水素透過膜2を崩壊させることはない。以上をもって燃料電池発電ユニットの水素供給ラインの停止操作が自動的に完了する。なお、窒素の供給は窒素貯蔵タンク19が空になった時点で自然に終了する。ここでも、配管22を充分細く、長いものにしておけば、この後、大気が逆流して水素透過膜ユニット1内に流入することを充分防止することができる。

【0075】水素透過膜を利用した燃料電池システムでは、水素透過膜ユニット1から配管9を通して排出されるガスは水素を中心とした可燃性ガスを含む。これは通常、改質器23や恒温槽5すなわち水素透過膜2を暖めるために用いられる。したがって、装置の起動時にこれらを暖めるためには、水素透過膜2の温度がたとえTcに満たないときにでもこの可燃性ガスを燃焼部24および25に供給する必要がある。本実施例は、上記の事情を考慮した構成とされている。

【0076】本実施形態においては、上記の第1、第2実施形態と同様の効果を奏するとともに、さらに、バルブ7' ' ' を原燃料供給ラインすなわち改質器23の上流に配置したことにより、装置停止の際に、改質器23内のメタノールや水などの残留ガスも同時に除去できるので、これらが改質触媒の表面に付着して触媒の性能を低下させることもない。また、本実施形態のように気体吸着媒体を用いた感温バルブを使用することにより、多

の場合、感温部は必ずしも恒温槽5の中に位置する必要はなく、水素透過膜2の温度と何らかの関係がある場所であれば、製造や保守に適した位置や、装置の停止をいち早く検知可能な位置など、自由に設置することが可能である。

【0077】以下、本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第4実施形態を、図面に基づいて説明する。図4は本実施形態における水素透過膜利用装置を示す模式図であり、前述の第1～第3実施形態と対応する構成要素には同一の符号を付しその説明を省略する。

【0078】本実施形態における水素透過膜利用装置は、燃料電池発電ユニット26に水素を供給するシステムとされており、このシステムにおいて、基本的な構造は第3実施形態と同様なものとされている。

【0079】バルブ7' ' ' , 13' ' ' , 35' ' ' はいずれも感温式開閉バルブの動作部で、感温部32の温度に対しT0を境に動作する。このうち、7' ' ' , 13' ' ' は感温部32の温度がT0以上で開状態となり、感温部32の温度がT0以下で閉状態となる構成とされる。一方、バルブ35' ' ' は感温部32の温度がT0以下で開状態となり、感温部32の温度がT0以上で閉状態となる構成とされている。配管36は空気供給ラインにつながっており、バルブ35' ' ' が開状態のときに適当な流量が得られるようニードルバルブなどを用いてコントロール可能な構成とされている。なお、燃料電池発電ユニット26からの水素や酸素を含む排気は燃焼部24、25の燃料として使用できるよう、配管28がこれらの燃焼部24、25に接続されている。

【0080】次に操作方法について説明する。

【0081】起動時にはバルブ7' ' ' , 13' ' ' は閉状態とされ、水素供給側空間は大気圧の大気によって満たされ、水素透過側空間は真空中に保持されている。装置を起動するには燃焼部25を用いて恒温槽5すなわち水素透過膜ユニット1を加熱すればよい。

【0082】水素透過膜2の温度がTcを越え、その後感温部32の温度がT0に到達すると、感温式バルブの動作部としてのバルブ7' ' ' , 13' ' ' が自動的に開状態となり、バルブ35' ' ' が閉状態となる。その結果、配管30、感温式バルブの動作部7' ' ' および配管29を通して原燃料が改質器23に供給され、水蒸気改質反応などにより得られた水素を主成分とする混合ガスは、配管6を通して水素供給室3に導かれる。この中に含まれていた水素の大半は水素透過膜2を通して分離され、配管12、感温式バルブの動作部13' ' ' および配管14を通して燃料電池発電ユニット26へ送られ発電に用いられる。

【0083】水素透過膜2を透過しなかったガスは配管9を経由して燃焼部24、25に供給され、改質器23

は完了し、定常運転に入る。

【0084】装置を停止する際には、燃焼部25による加熱を停止すればよい。感温部32の温度が降下してT₀に達すると、感温式バルブの動作部7'、13'は自動的に閉じ、35'が自動的に開く。これにより、配管36から大気が導入され、水素供給室3内のガスを追い出すとともに、水素透過側空間の水素も除去できる。この際、水素透過膜2の水素供給側表面で透過してきた水素が大気中の酸素と反応して消費されるので、上述の第3実施形態のように窒素を導入した場合よりも速やかに水素透過側空間の水素を除去することができる。したがって、その後、恒温槽5内の温度がT_cを下回っても水素透過膜2を崩壊させることはない。以上をもって水素供給システムの停止操作が自動的に完了する。

【0085】本実施形態においては、上記の第1～第3実施形態と同様の効果を奏するとともに、さらに、燃料電池発電ユニット26からの水素や酸素を含む排気は燃焼部24、25の燃料として使用できる。

【0086】なお、上記の各実施形態における水素透過膜利用装置において、装置の停止時に、水素供給室3および水素透過室4、すなわち、水素透過膜2両側の空間を排気手段により排気して水素を除去することも可能である。この場合、水素除去後であれば恒温槽5内の温度がT_cを下回ってもやはり水素透過膜を崩壊させることはない。このような排気手段を有する構成の例としては以下のものが考えられる。

【0087】上述の第1実施形態の場合、窒素供給にかかる感温式開閉バルブ15、配管16、18、ニードルバルブ17、窒素貯蔵タンク19を設けない構成とし、配管21の下流にポンプ等の排気手段を設けて水素透過膜2両側の空間を排気手段により排気することができる。同様に、第2実施形態の場合、窒素供給にかかる感温式3方式バルブ13'を感温式開閉バルブ13とするとともに、配管16、18、ニードルバルブ17、窒素貯蔵タンク19を設けない構成とし、配管22の下流にポンプ等の排気手段を設けて水素透過膜2両側の空間を排気手段により排気することができる。同様に、第3実施形態の場合、窒素供給にかかる感温式3方式バルブ13'を感温式開閉バルブ13とするとともに、配管16、18、ニードルバルブ17、窒素貯蔵タンク19を設けない構成とし、配管22の下流にポンプ等の排気手段を設けて水素透過膜2両側の空間を排気手段により排気することができる。

【0088】

【発明の効果】本発明の水素透過膜利用装置およびその保護方法によれば、以下の効果を奏する。

(1) 水素透過膜利用装置において、電気的な制御に頼ることなく起動・停止する方法を提供することができ

(2) これにより、装置のエネルギー効率を上げることができる。

(3) さらに、何らかのトラブルにより水素透過膜の加熱機構が突然停止したとしても水素透過膜を崩壊させることなく停止させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第1実施形態を示す模式図である。

【図2】 本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第2実施形態を示す模式図である。

【図3】 本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第3実施形態を示す模式図である。

【図4】 本発明に係る水素透過膜利用装置およびその保護方法の第4実施形態を示す模式図である。

【図5】 本発明における感温バルブを示す断面図である。

【図6】 本発明における感温バルブを示す断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|-------|-----------------|
| 1 | 水素透過膜ユニット |
| 2 | 水素透過膜 |
| 3 | 水素供給室 |
| 4 | 水素透過室 |
| 5 | 恒温槽 |
| 6 | 配管 |
| 7 | 感温式開閉バルブ（感温バルブ） |
| 7' | 感温式3方バルブ（感温バルブ） |
| 7'' | 感温式開閉バルブの動作部 |
| 7''' | 感温式4方バルブの動作部 |
| 8 | 配管 |
| 9 | 配管 |
| 10 | 開閉バルブ |
| 10''' | 感温式3方バルブの動作部 |
| 11 | 配管 |
| 12 | 配管 |
| 13 | 感温式開閉バルブ |
| 13' | 感温式3方バルブ |
| 13'' | 感温式開閉バルブの動作部 |
| 13''' | 感温式3方バルブの動作部 |
| 14 | 配管 |
| 15 | 感温式開閉バルブ |
| 16 | 配管 |
| 17 | ニードルバルブ |
| 18 | 配管 |
| 19 | 窒素貯蔵タンク |
| 20 | 感温式開閉バルブ |
| 20'' | 感温式開閉バルブの動作部 |
| 21 | 配管 22 配管 |
| 23 | 改質器 |
| ... | ... |

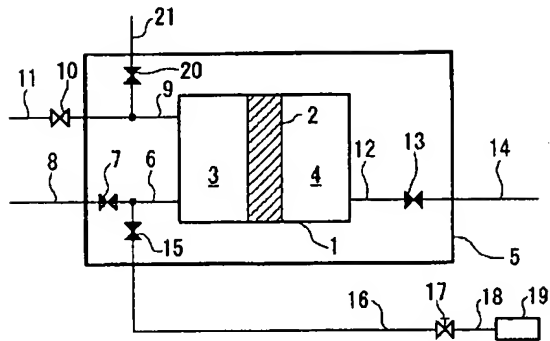
19

20

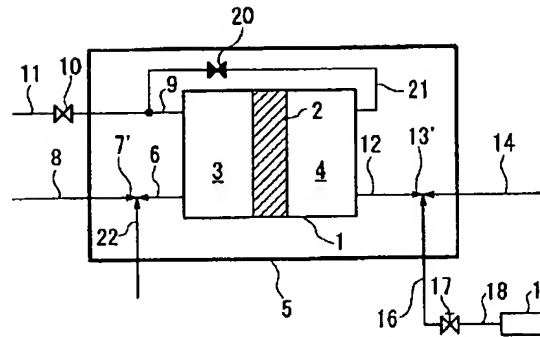
- 25 燃焼部
- 26 燃料電池発電ユニット
- 27 配管
- 28 配管
- 29 配管
- 30 配管

- 31 バイパス配管
- 32 感温式バルブの感温部
- 33 気体吸着媒体
- 34 配管
- 35' 感温式開閉バルブの動作部
- 36 配管

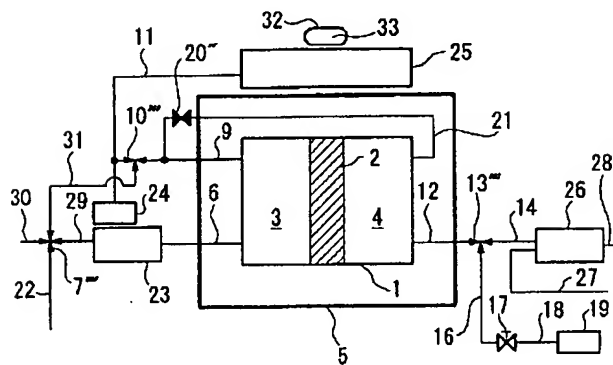
【図1】



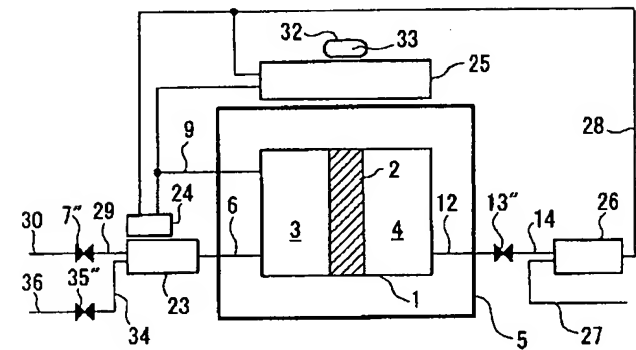
【図2】



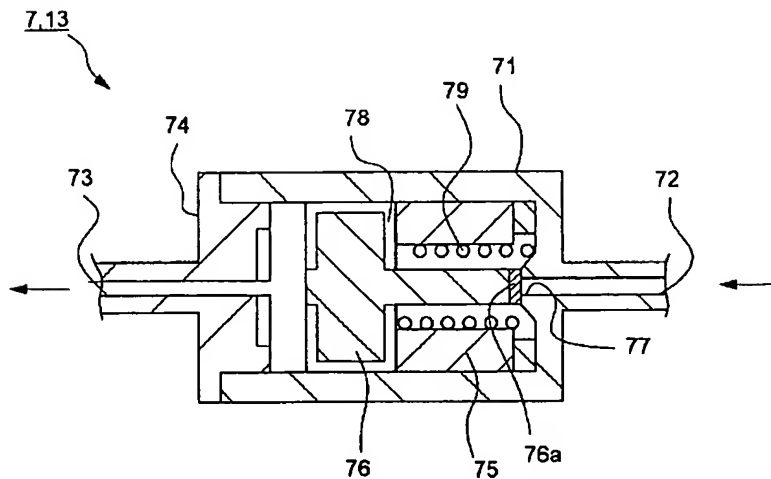
【図3】



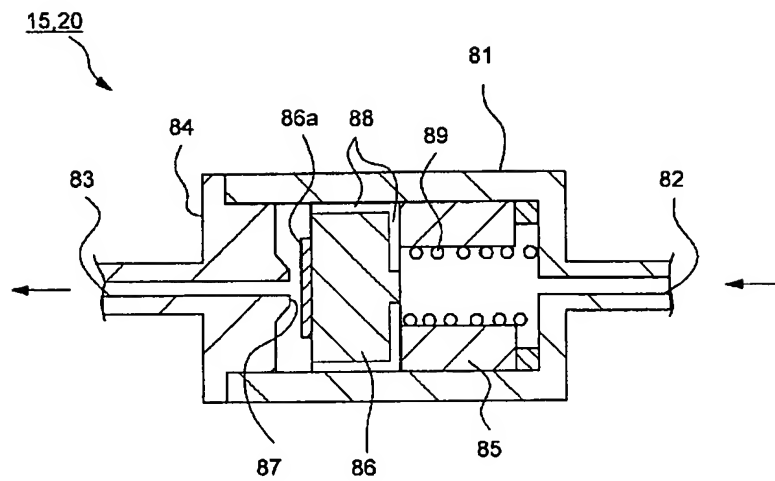
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム (参考)
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M	H
	8/06		R
F ターム (参考)	4D006 GA41 HA41 JA51 JA55 JA63		
	MA03 MA09 MB04 MC02 PB20		
	PB66 PC80		
	4G075 AA05 BA10 BD14 BD26 CA54		
	FB02		
	4G140 FA06 FB09 FC01 FE01		
	5H027 BA16 MM08		

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a device which has a hydrogen permeable film which consists of metal or an alloy which reveals hydrogen permeation ability, By carrying out with heat which has one or more thermal-sensing type valves which make heat the source of power, respectively for piping which leads to the hydrogen supply side space of said hydrogen permeable film, and the hydrogen permeation side space and to which the device itself has operation of these valves in it, Detect a rise in heat of a device, at the time of starting of a device, if it operates and these valves are in a steady operation state automatically, will close, and at the time of a stop of a device. A protective method of a hydrogen permeable film use device removing hydrogen in said space which detects a temperature fall of a device, operates these valves automatically, and is connected with a hydrogen permeable film.

[Claim 2]Said hydrogen permeable film Palladium, vanadium, titanium, a zirconium, nickel, platinum, a ruthenium, niobium, tantalum, and a mug -- a protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 by which one sort

of metal or an alloy chosen from NEJIUMU, calcium, a lantern, and a group, ** and others, or two sorts or more being included as a component.

[Claim 3]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1, wherein said hydrogen permeable film use device is a hydrogen separator, a hydrogen isotope decollator, or a film reactor.

[Claim 4]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1, wherein said hydrogen permeable film use device is a fuel cell system.

[Claim 5]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1, wherein at least one of said thermal-sensing type valves is a magneto system thermal-sensing valve.

[Claim 6]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1, wherein at least one of said thermal-sensing type valves uses a gas adsorption medium.

[Claim 7]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 6, wherein a hydrogen storing metal alloy is used for some or all of said gas adsorption media.

[Claim 8]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1, wherein said thermal-sensing type valve has two or more right hand sides to one thermos sensor.

[Claim 9]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 removing hydrogen by introducing inactive gas into space which touches

said hydrogen permeable film.

[Claim 10]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 removing hydrogen by introducing the atmosphere into space which touches said hydrogen permeable film.

[Claim 11]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 removing hydrogen in this space by exhausting space which touches said hydrogen permeable film.

[Claim 12]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 having a bypass means which bypasses this gas using a thermal-sensing type valve while not supplying combustible gas containing hydrogen etc. to said hydrogen permeable film unit.

[Claim 13]A protective method of the hydrogen permeable film use device according to claim 1 having a reformer which generates gas supplied to said hydrogen permeable film unit, and having arranged said thermal-sensing type valve upstream of this reformer.

[Claim 14]In a device which has a hydrogen permeable film which consists of metal or an alloy which reveals hydrogen permeation ability, for piping which leads to the hydrogen supply side space of said hydrogen permeable film, and the hydrogen permeation side space. While operating automatically so that one or more thermal-sensing type valves which make heat which the device itself has the source of power may be provided, respectively, said thermal-sensing type valve

may detect a rise in heat of a device at the time of starting of a device and it may result in a steady operation state, A hydrogen permeable film use device, wherein it operates automatically so that hydrogen in said space which detects a temperature fall of a device at the time of a stop of a device, and is connected with a hydrogen permeable film may be removed, and said hydrogen permeable film is protected.

[Claim 15] Said hydrogen permeable film Palladium, vanadium, titanium, a zirconium, The hydrogen permeable film use device according to claim 14 by which one sort of metal or an alloy chosen from nickel, platinum, a ruthenium, niobium, tantalum, magnesium, calcium, a lanthan, and a group, ** and others, or two sorts or more being included as a component.

[Claim 16] The hydrogen permeable film use device according to claim 14, wherein said hydrogen permeable film use device is a hydrogen separator, a hydrogen isotope decollator, or a film reactor.

[Claim 17] The hydrogen permeable film use device according to claim 14, wherein said hydrogen permeable film use device is a fuel cell system.

[Claim 18] The hydrogen permeable film use device according to claim 14, wherein at least one of said thermal-sensing type valves is a magneto system thermal-sensing valve.

[Claim 19] The hydrogen permeable film use device according to claim 14, wherein at least one of said thermal-sensing type valves uses a gas adsorption medium.

[Claim 20] The hydrogen permeable film use device according to claim 19, wherein

a hydrogen storing metal alloy is used for some or all of said gas adsorption media.

[Claim 21]The hydrogen permeable film use device according to claim 14, wherein said thermal-sensing type valve has two or more right hand sides to one thermos sensor.

[Claim 22]The hydrogen permeable film use device according to claim 14 removing hydrogen by introducing inactive gas into space which touches said hydrogen permeable film.

[Claim 23]The hydrogen permeable film use device according to claim 14 removing hydrogen by introducing the atmosphere into space which touches said hydrogen permeable film.

[Claim 24]The hydrogen permeable film use device according to claim 14 removing hydrogen by exhausting space which touches said hydrogen permeable film.

[Claim 25]The hydrogen permeable film use device according to claim 14 having a bypass means which bypasses this gas using a thermal-sensing type valve while not supplying combustible gas containing hydrogen etc. to said hydrogen permeable film unit.

[Claim 26]The hydrogen permeable film use device according to claim 14 having a reformer which generates gas supplied to said hydrogen permeable film unit, and having arranged said thermal-sensing type valve upstream of this reformer.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a hydrogen permeable film use device which separates hydrogen from the gas which contains hydrogen using a hydrogen permeable film, and a protective method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since a certain kind of metal membrane does not let other substances pass at all only through hydrogen, it has a hope for the application to hydrogen manufacture. However, there is application-limits temperature (T_c) which generally changes with each films in such a hydrogen permeability metal membrane, and if it exposes to a hydrogen atmosphere below at this temperature, a strong fall, a crack, collapse, etc. may be produced. Therefore, a hydrogen permeable film is used at the temperature more than T_c , and when it suspends a device, after it removes hydrogen, it must lower a membranous temperature. Generally, the temperature of a hydrogen permeable film introduces inactive gas, such as argon and nitrogen, into the inside of a more than $[T_c]$, hydrogen by the side of the hydrogen supply of a hydrogen permeable film and hydrogen permeation is discharged and removed outside with these gases, and a device is suspended by lowering temperature after that.

[0003]While introducing air into the hydrogen supply side of a hydrogen permeable film in the case of a stop and driving out hydrogen, the method of also removing hydrogen by the side of hydrogen permeation through a hydrogen permeable film is indicated by JP,2001-118594,A. A steam is introduced into JP,2001-229951,A, hydrogen is driven out to it, and method ** which consumes and removes this with a fuel cell power generation unit is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, a special examination was not made about the valve used in these. By the way, although it is operated only in the case of starting of a device and a stop, if the valve which operates by a usual electro-magnetic valve and compressed air was used for the valve used for protection of a hydrogen permeable film here, it consumes energy also during steady operation. This energy loss can never be disregarded with the fuel cell than to which greater importance is attached to the chemical processing plant operated for a long time or energy efficiency.

[0005]In the ordinary protective method depending on electric control, when the power system and electronic control system for a valve action have a trouble, management is impossible. In spite of using a very expensive thing like palladium alloy membrane generally as a hydrogen permeability metal membrane, once it will encounter such a trouble, a film will collapse and will lose hydrogen separability thoroughly. And collapse of a hydrogen permeable film also makes the function of the whole device impossible

thoroughly in many cases. Therefore, it is necessary to pay careful attention for protection of a hydrogen permeable film.

[0006]In light of the above-mentioned circumstances, this invention tends to attain the purpose of solving the difficulty of the stop which had barred utilization of the hydrogen permeability metal membrane.

[0007]

[Means for Solving the Problem]By the way, since a hydrogen permeable film is used at temperature more than T_c , a hydrogen permeable film use device always has a heat source in somewhere in a device. And it is the valve operation for protecting a hydrogen permeable film only at the device's starting / stop time, and temperature of the heat source usually certainly goes up and down it in that case. Then, as a result of examining whether this heat source is effectively unutilizable, it turned out that the above-mentioned problem is solvable by the following methods.

[0008]Namely, in a device which has a hydrogen permeable film in which this invention consists of metal or an alloy which reveals hydrogen permeation ability, By installing one or more valves (thermal-sensing type valve) which make heat the source of power, respectively in piping which leads to the hydrogen supply side space of said hydrogen permeable film, and the hydrogen permeation side space, and carrying out with heat in which the device itself has operation of these valves, A rise in heat of a device was detected at the time of starting of a device, automatically, when it operated and these valves were in a steady operation state, it closed, and a temperature fall of a device was detected at the time of a stop of a device, these valves were operated automatically, and an aforementioned problem was solved by removing hydrogen in space connected with a hydrogen permeable film.

[0009]Thereby, since it is not necessary to expose a hydrogen permeable film to hydrogen at temperature below T_c , collapse of a film can be prevented. And a system which does not consume electrical energy special for valve operation required for deactivation of a hydrogen permeable film etc., and does not need electronic control, either can be completed by using a thermal-sensing type valve which operates with heat in this way.

[0010]It is what a thermal-sensing type valve used here detects heat of a thermos sensor, and operates bordering on the existing temperature T_0 peculiar to a valve, It can open above T_0 and various things, such as a closed switching valve, a switching valve which is closed above T_0 and opened below by T_0 , and a method valve of three which changes a channel before and behind T_0 , can be used below at T_0 . As a principle of operation of a thermal-sensing type valve, there are some etc. which move an electro-magnetic valve with electric power generated using a thing using character which bimetal and a shape memory alloy transform with heat, for example, a thermo couple, and a thermoelement, and, of course, these can be used. However, a thing using a magnet and especially a thing using a gas adsorption medium are effective so that it may explain below.

[0011]What is indicated by JP,H8-270935,A, for example can be used for a thing using magnets (a ferromagnetic, a ferrimagnetic material, etc.). This forms a magnet for

temperature perception (thermos sensor) which makes T_0 a Curie point in a valve element arranged in a channel of gas, counters it with this, and arranges another magnet (right hand side) in which a Curie point is much higher than this. If two magnets hold a valve element to an open position by magnetism at the time of low temperature and temperature rises by having such composition, saturation magnetization of a magnet for temperature perception will fall rapidly near T_0 , it will separate from another magnet, and a valve element will move to a closed position with power, such as a spring. That is, a valve can be opened and closed only with heat before and behind T_0 .

[0012] Since the thermal-sensing type valve using such a magnet can operate very sensitively repeatedly over a long period of time to temperature, the operating temperature T_0 is moreover decided by magnetic character and operating-temperature adjustment after a device assembly is unnecessary, it is suitable for especially this invention. Although a valve which is closed at an elevated temperature to JP,H8-270935,A, and is opened at low temperature is shown, It can be made a valve which is opened at an elevated temperature and closed at low temperature by easy improvement, a method valve of three which changes a channel with temperature, etc., and it cannot be overemphasized in this invention that it can be adapted in all these valves. Improvement besides it with various thermal-sensing type valves using a magnet is proposed (for example, JP,H10-300078,A), and they can also be effectively adapted in this invention.

[0013] As a thermal-sensing type valve using a gas adsorption medium, many things based on a principle indicated by JP,S61-270505,A are proposed. This encloses a hydrogen storing metal alloy and hydrogen in a cylinder which builds in a piston, By heating a hydrogen storing metal alloy, hydrogen which was carrying out occlusion is made to emit, a piston is extruded by the hydrogen pressure, occlusion of the hydrogen is carried out by cooling a hydrogen storing metal alloy conversely, and it is considered as an actuator which pulls back a piston with a fall of hydrogen pressure, prudence of a piston, etc. by it. Thus, by using an actuator which performs an expanding action with heat, various things, such as a switching valve and a method valve of three, are producible like a thermal-sensing type valve using a magnet mentioned above.

[0014] That it is preferred for this invention using a thermal-sensing type valve using such a gas adsorption medium, By connecting for piping a container (thermos sensor) and a cylinder (right hand side) into which a hydrogen storing metal alloy was put, a thermos sensor is arranged in the most desirable position detecting temperature, and this is because a right hand side can be provided in a free position which separated. If piping is branched and two or more right hand sides are moreover connected to one thermos sensor, it will also become possible to move right hand sides of these plurality all at once. By enabling it to heat a thermos sensor using a thermoelement, not only heat but a thing which valve control is performed also electrically and carried out to a system which was parallel two lines and provided control of a valve is also easy, and since reliability can be improved, it is dramatically convenient. A thing of a further different structure like JP,S56-134468,U can also be used.

[0015]Although JP,S61-270505,A uses a hydrogen storing metal alloy and hydrogen, it must not necessarily be this combination. Combination of other gas adsorption media and a gas is actually proposed until now. In this invention, thermal-sensing type valves using various gas adsorption media other than the above also including what will be developed from now on are effectively applicable.

[0016]In this invention, one sort of metal or an alloy in which said hydrogen permeable film is chosen from palladium, vanadium, titanium, a zirconium, nickel, platinum, a ruthenium, niobium, tantalum, magnesium, calcium, a lanthan, and a group, ** and others, or two sorts or more can be included as a component.

[0017]A palladium system alloy film which specifically has outstanding hydrogen selectivity and a transmission rate as a hydrogen permeable film used here, Palladium membrane, an amorphous palladium silicon system alloy film, a vanadium system alloy film, A vanadium film, an amorphous zirconium nickel series alloy film, zirconium membrane, An amorphous hafnium nickel series alloy film, a niobium system alloy film, niobium membrane, A tantalum layer, an amorphous ferrotitanium alloy film, a titanium nickel alloy film, a titanium silver alloy film, an amorphous rare earth-nickel series alloy film, a zirconium iron-Magnesium alloy film, a zirconium iron-calcium-alloys film, etc. are raised. Although these may be used independently, respectively, some alloy films including a vanadium nickel alloy film may be used for the surface in a form which covered other metal, such as palladium and platinum.

[0018]A porous body which consists of alumina etc. is used as a base material aiming at improvement in hydrogen permeation speed, and a thing which made the surface fill up with or support palladium, platinum, a ruthenium, rhodium, iridium, etc. in covering or its fine pores is also used as a hydrogen permeable film. By a film, since a film may collapse if all are exposed to a hydrogen atmosphere at low temperature near a room temperature, although application-limits temperature T_c and permission hydrogen content pressure at that time differ, as for a hydrogen permeable film using metal or an alloy which reveals such hydrogen permeation ability, a certain ways of coping are desired. A general phenomenon cannot expose a hydrogen permeability metal membrane to hydrogen near a room temperature, therefore this invention is effective to all hydrogen permeability metal membranes also not only including the above-mentioned hydrogen permeable film but a thing developed from now on.

[0019]Said hydrogen permeable film use device using such a hydrogen permeable film can be a hydrogen separator, a hydrogen isotope decollator, a film reactor, or a fuel cell system.

[0020]A hydrogen producing device which takes out hydrogen from mixed gas which contains carbon dioxide etc. which were obtained from methane, methanol, gasoline, etc. by steam reforming as a hydrogen separator, A hydrogen separator for collecting hydrogen contained in off-gas of a chemical processing plant, a hydrogen purification unit from which an impurity contained in crude hydrogen is removed, etc. are raised.

[0021]A hydrogen isotope decollator separates heavy hydrogen and protium, using that hydrogen permeation speed changes with hydrogen isotopes.

[0022]Although a film reactor arranges a catalyst and a demarcation membrane in one reactor, a hydrogen permeable film can be used as this demarcation membrane. By performing a chemical reaction using a film reactor, promotion and control of a reaction are expectable by removing only hydrogen of the resultants from a reaction region, or supplying hydrogen to a reaction region through a film. Even if it tells a film reactor to a mouthful, some are various, for example, there are a thing using catalytic activity which does not dare to be filled up with a catalyst in a reactor, but the hydrogen permeable film itself has, etc., but it cannot be overemphasized that this invention is effective to such various film reactors.

[0023]In this invention, hydrogen in this space is removable introducing inactive gas and the atmosphere into space which touches said hydrogen permeable film, and/or by exhausting space which touches said hydrogen permeable film.

[0024]While introducing inactive gas, introducing a method and the atmosphere which drive out hydrogen out of a hydrogen permeable film module with this as a method of removing hydrogen and driving out hydrogen, Although how to exhaust with a method, a vacuum pump, etc. which also use a reaction of oxygen and hydrogen and from which hydrogen is removed, and remove can be considered, this invention is applicable to any method of these.

[0025]In any case, there are at least two valves required in the case of starting and a stop. That is, in order to remove hydrogen, when introducing inactive gas and the atmosphere and exhausting gas using a valve for those gas introduction, and the exhaust, it is a valve for protecting that gas flows boundlessly from the exterior. Such a valve requires that it should be connected at a time by at least one, respectively to the hydrogen supply side space and the hydrogen permeation side space, and can make these a thermal-sensing type valve. Since a thermal-sensing type valve is used for such a use, the position does not necessarily need to be on piping linking directly to a hydrogen permeable film unit.

[0026]For example, in a device which has a reformer which supplies hydrogen to a hydrogen permeable film unit, inactive gas may replace a hydrogen supply room of a reformer and a hydrogen permeable film unit by arranging a thermal-sensing type valve upstream of a reformer. If methanol, water, etc. whose reformer is fuel during the stop remain, it will adhere on the surface of a reforming catalyst, and performance of a catalyst will fall. Therefore, a problem at the time of a reformer stop can also be simultaneously solved by replacing a gas in a reformer by inactive gas using this invention.

[0027]Various things, such as a method valve of other 3 of a switching valve, should be appropriately used as a thermal-sensing type valve. For example, while a hydrogen permeable film has not got warm at a fuel cell system yet, gas by which hydrogen permeable film YUNITTOHE supply is carried out may have to be bypassed, and this gas may have to be burned in a combustion chamber. While not supplying combustible gas containing hydrogen etc. to said hydrogen permeable film unit in such a device, Although it is preferred to have a bypass means which bypasses this gas using a thermal-sensing type valve, as a thermal-sensing type valve, it is dramatically useful in that case to use a

method valve of three, other switch valves, etc.

[0028]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, a 1st embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention and a protective method for the same is described based on Drawings. Drawing 1 is a mimetic diagram for which the hydrogen permeable film use device in this embodiment is shown, and the numerals 1 of a hydrogen permeable film and 3 are [a hydrogen permeation room (the hydrogen permeation side space) and 5] thermostats a hydrogen supply room (the hydrogen supply side space) and 4 a hydrogen permeable film unit and 2 in drawing 1.

[0029] The hydrogen permeable film use device of this embodiment is used as a hydrogen purification unit, and the hydrogen permeable film unit 1 which has the hydrogen permeable film 2 is arranged at thermostat 5 inside. The inside of the hydrogen permeable film unit 1 is divided by the hydrogen supply room 3 and the hydrogen permeation room 4 with the hydrogen permeable film 2.

[0030] The hydrogen permeable film 2 has just divided the inside of the hydrogen permeable film unit 1, and can be attached to the opening provided in the septum etc. which separate this hydrogen permeable film unit 1 inside. A palladium silver system alloy film is used, and below 200 **, since the alpha-beta phase transition leading to film collapse happens, as for this hydrogen permeable film 2, this serves as application-limits temperature T_c , as for this material.

[0031] The piping 6 and 9 is connected to the hydrogen supply room 3, and the thermal-sensing type switching valve 7 and the thermal-sensing type switching valve 15 are connected to the piping 6 in parallel. The piping 8 which supplies crude hydrogen to the hydrogen supply room 3 is connected to the thermal-sensing type switching valve 7. The nitrogen storage tank 19 is connected to the thermal-sensing type switching valve 15 via the piping 16, the needle valve 17, and the piping 18. The valve 10 and the thermal-sensing type switching valve 20 are connected to the piping 9 in parallel. The piping 21 which leads to the open air is connected to the thermal-sensing type switching valve 20, and the piping 11 for exhaust air is connected to the valve 10. The hydrogen permeable film 2 is open for free passage, and these hydrogen supply room 3, the piping 6, and the piping 9 form the hydrogen supply side space which is the space which can be sealed.

[0032] The piping 12 is attached to the hydrogen permeation room 4, and the piping 14 is connected to the piping 12 via the thermal-sensing type switching valve 13, and it has become it as [take / the hydrogen refined through this piping 14]. The hydrogen permeable film 2 is open for free passage, and these hydrogen permeation room 4 and the piping 12 form the hydrogen permeation side space which is the space which can be sealed.

[0033] Among these thermal-sensing type switching valves (thermal-sensing type valve) 7, 13, 15, and 20, the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 are considered as the composition from which it will be in an opened state by more than T_0 , and they will be in a closed state by less than T_0 , and it has composition from which it will be in a closed state by an opened state and more than T_1 the thermal-sensing type switching valve 15 and

20T1 or less. Here, T0 is a temperature a little lower than the temperature in the thermostat 5 at the time of steady operation, and T1 is a temperature lower further a little than T0, and let these be sufficiently high things compared with Tc. Here, in order to explain plainly, let mostly temperature in the hydrogen permeable film unit 1, the hydrogen permeable film 2, and the thermostat 5 be a match.

[0034]Drawing 5 is a sectional view showing the thermal-sensing type valve in this embodiment. As the thermal-sensing type valves 7 and 13 are shown in drawing 5, the inlet port 72 is established in the bottom position of the case 71 of a cylindrical shape, and, specifically, this inlet port 72 and the pars basilaris ossis occipitalis which countered are blockaded by the case part 74 which has the exhaust port 73. While the thermal-sensing magnet 75 is fixed to case 71 inside at the inlet-port 72 side, the magnet 76 is formed in a graphic display longitudinal direction, enabling free movement. The valve port 77 is projected and established in the inside position connected to the inlet port 72 near the center of this case 71.

[0035]The thermal-sensing magnet 75 is made into a thermos sensor, is formed in ring shape and is being fixed to the case 71 which is a coat. This thermal-sensing magnet 75 shall consist of a nickel₉₁Cu₉ alloy etc., and is having the Curie point (for example, 250 **) when the magnetic characteristic changes rapidly held. Via the predetermined crevice 78, the magnet 76 counters the thermal-sensing magnet 75, and is formed in an opposed face with the inner surface of the case 71, the case part 74 inside, and the thermal-sensing magnet 75. The thermal-sensing magnet 75 and magnetism draw this magnet 76 of each other's, it has the lobe projected to the thermal-sensing magnet 75 side, and the valve member 76a is being fixed to the position in which the valve port 77 and contact are possible and which counters in this projection tip. The spring 79 is formed in a thermal-sensing magnet 75 inside position so that the magnet 76 may be energized in the direction which keeps away from the thermal-sensing magnet 75.

[0036]In the inside of the case 71 and the case part 74, a valve is formed of the valve port 77 which counters the valve member 76a and this valve member 76a, and opening and closing of the channel from the inlet port 72 to the valve port 77, the crevice 78, and the exhaust port 73 are attained.

[0037]It is a cold condition, and the magnet 76 was drawn to the thermal-sensing magnet 75, the valve member 76a has sealed the valve port 77, and, specifically, the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 have become a closed state. If the thermal-sensing magnet 75 fixed to the case 71 by heating the case 71 is heated and the temperature of the thermal-sensing magnet 75 reaches at the Curie point decided by presentation, It is no longer drawn to the thermal-sensing magnet 75, and is pushed against the case part 74 side with the spring 79, the valve member 76a moves to the case part 74 side, and the magnet 76 opens the valve port 77. Thereby, the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 will be in an opened state.

[0038]The thermal-sensing magnet 75 has a dramatically small thermal hysteresis, and returns to the original state by the temperature change below abundance. If the

thermal-sensing magnet 75 returns, the magnet 76 will be again drawn to the thermal-sensing magnet 75, and will close the valve port 77. It becomes possible because of slight time in the meantime to correspond to the temperature change of the thermal-sensing magnet 75 as a thermos sensor promptly. What is necessary is just to combine the thermal-sensing magnet 75 with a predetermined presentation and it can carry out very easily to change preset temperature.

[0039]The inlet port 82 is established in the bottom position of the case 81 of a cylindrical shape, and the thermal-sensing type valves 15 and 20 are blockaded by the valve element 84 in which this inlet port and the pars basilaris ossis occipitalis which countered have the exhaust port 83, as shown in drawing 6. While the thermal-sensing magnetic body 85 is formed in case 81 inside at the inlet-port 82 side, the magnet 86 is formed, and the valve port 87 is projected and established in the valve element 84 at the near [a center] inside.

[0040]The thermal-sensing magnet 85 is made into a thermos sensor, is formed in ring shape and is being fixed to the case 81 which is a coat. This thermal-sensing magnet 85 consists of a nickel₈₉Cu₁₁ alloy etc., and is having the Curie point (for example, 240 **) when the magnetic characteristic changes rapidly held for example. The magnet 86 is countered and formed in the inner surface of the case 81, and an opposed face with the thermal-sensing magnet 85 via the predetermined crevice 88 at the thermal-sensing magnet 85, the thermal-sensing magnet 85 and magnetism draw each other, and the valve member 86a is being fixed to the field of the thermal-sensing magnet 85 and an opposite hand. The spring 89 is formed in a thermal-sensing magnet 85 inside position so that the magnet 86 may be energized in the direction kept away from the thermal-sensing magnet 85.

[0041]In the inside of the case 81 and the valve element 84, a valve is formed of the valve port 87 of the valve element 84 which counters the valve member 86a and this valve member 86a, and opening and closing of the channel from the inlet port 82 to the crevice 88, the valve port 87, and the exhaust port 83 are attained.

[0042]It is a cold condition, and the magnet 86 was drawn to the thermal-sensing magnet 85, the valve member 86a has estranged from the valve port 87, and, specifically, the thermal-sensing type switching valves 15 and 20 have become an opened state. If the thermal-sensing magnet 85 fixed to the case 81 by heating the case 81 is heated and the temperature of the thermal-sensing magnet 85 reaches at the Curie point decided by presentation, It is energized so that it may no longer be drawn to the thermal-sensing magnet 85 and may keep away from the thermal-sensing magnet 85 with the spring 89, and the valve member 86a moves to the valve element 84 side, and the magnet 86 blockades the valve port 87. Thereby, the thermal-sensing type switching valves 15 and 20 will be in a closed state.

[0043]The thermal-sensing magnet 85 also has a dramatically small thermal hysteresis, and returns to the original state by the temperature change below abundance. If the thermal-sensing magnet 85 returns, the magnet 86 will be again drawn to the thermal-sensing magnet 85, and will open the valve port 87. It becomes possible because of

slight time in the meantime to correspond to the temperature change of the thermal-sensing magnet 85 as a thermos sensor promptly. What is necessary is just to combine the thermal-sensing magnetism stone 85 with a predetermined presentation and it can carry out very easily to change preset temperature.

[0044]Next, an operation method is explained.

[0045]The valve 10 and the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 are made into a closed state before starting, and the thermal-sensing type switching valves 15 and 20 are made into the opened state. The hydrogen supply room 3 which is the hydrogen supply side space is filled with nitrogen of atmospheric pressure, and the hydrogen permeation room 4 which is the hydrogen permeation side space is maintained by the vacuum. When starting a device, the hydrogen permeable film unit 1 must be heated using the thermostat 5. If the temperature in the thermostat 5 exceeds T_1 , the thermal-sensing type switching valves 15 and 20 will be in a closed state automatically, and if T_0 is exceeded further, the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 will be in an opened state automatically. The crude hydrogen which contains the impurity gas of certain quantity through the piping 6 by this is introduced, and start manipulation is completed automatically.

[0046]Hydrogen purification can be performed by maintaining the state where the inside of the thermostat 5 was maintained at the temperature beyond T_0 . Thereby, high purity hydrogen can be obtained from the piping 14 via the hydrogen permeation room 4. Since impurity gas is accumulated in the hydrogen supply room 3 as crude hydrogen is processed, the valve 10 is opened and the gas in the hydrogen supply room 3 is discharged continuously or intermittently. It becomes possible by carrying out like this to process a lot of crude hydrogen over a long time. Nitrogen of sufficient quantity for the nitrogen storage tank 19 is filled up with the pressurization state during steady operation.

[0047]When suspending a device, where the valve 10 is closed, heating of the thermostat 5 must be suspended. If the temperature in the thermostat 5 falls and it is set to T_0 , the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 will be in a closed state automatically. If the temperature in the thermostat 5 falls and it is set to T_1 , the thermal-sensing type switching valves 15 and 20 will be in an opened state automatically.

[0048]The nitrogen gas by which control of flow was carried out by the 2-dollar valve 17 is introduced into the hydrogen supply room 3 and the hydrogen supply side space of piping 6 grade by this, and the inside of the hydrogen supply room 3 is replaced by nitrogen. On the other hand, although the residual gas of hydrogen permeation room 4 insides is hydrogen, in order that this may also move to the hydrogen supply room 3 through the hydrogen permeable film 2, even if the nitrogen introduction lines 15, 16, 17, 18, and 19 are connected only to the hydrogen supply room 3 side, hydrogen by the side of the hydrogen permeation room 4 is also removable.

[0049]Therefore, since the hydrogen supply side space can be filled with nitrogen as mentioned above and the hydrogen permeation side space can be made into a vacuum, even when the temperature in the thermostat 5 is less than T_c after that, the hydrogen permeable film 2 is not collapsed. The stopping operation of a hydrogen purification unit is

automatically completed with the above. Supply of nitrogen to the hydrogen supply side space is automatically ended, when the nitrogen storage tank 19 becomes empty. Although the atmosphere may flow in the hydrogen permeable film unit 1 after a nitrogen purge, if piping 21 is thinly made long when this is inconvenient, sufficient thing which a grade prevents can perform the back run which is the atmosphere.

[0050]Thus, by using this invention, even if only heating and a stop of the thermostat 5 can perform starting and the stop in connection with a hydrogen permeable film, therefore there is a trouble of electric system, it can stop safely. Even if heating of the thermostat 5 stops suddenly by a unforeseen accident especially, a hydrogen permeable film is not collapsed.

[0051]Hereafter, a 2nd embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention and a protective method for the same is described based on Drawings. Drawing 2 is a mimetic diagram showing the hydrogen permeable film use device in this embodiment, gives the same numerals to a 1st above-mentioned embodiment and a corresponding component, and omits the explanation.

[0052]That is, this embodiment is considered as the composition which connected the piping 21 to the hydrogen permeation room 4 while it carries out the thermal-sensing type switching valves 7 and 13 in a 1st embodiment in the method valves 7 and 13 of thermal-sensing type 3 and connects the piping 16 for nitrogen introduction to method valve of thermal-sensing type 3 13'.

[0053]Method valve of thermal-sensing type 3 7' shall be connected to the piping 6, 8, and 22, the piping 8 shall be connected with the piping 6 by more than temperature T_0 , and the piping 22 shall be connected with the piping 6 by less than temperature T_0 . On the other hand, method valve of thermal-sensing type 3 13' shall be connected to the piping 12, 14, and 16, the piping 14 shall be connected with the piping 12 by more than temperature T_1 , and the piping 16 shall be connected with the piping 12 by less than temperature T_1 . As long as it can change a connected state with temperature like the above-mentioned thermal-sensing type switching valve 7 and 13 grades in the method valves 7 and 13 of these thermal-sensing type 3, it may be what kind of structure.

[0054]It is connected to the hydrogen permeation room 4, and changes the piping 21 into the state where the piping 22 was connected to the open air. Here, the operating temperature of the thermal-sensing type switching valve 20 is set as T_0 .

[0055]Next, an operation method is explained.

[0056]It changes the valve 10 before starting into the state of it being considered as a closed state, and the thermal-sensing type switching valve 20 being made into an opened state, and isolating the hydrogen supply side space of the hydrogen permeable film 2, and the hydrogen permeation side space with the piping 8 and 14 in the method valves 7 and 13 of thermal-sensing type 3. These hydrogen supply room 3 and the hydrogen permeation room 4 are filled with nitrogen of atmospheric pressure.

[0057]The thermostat 5 must be heated to start the device of this embodiment. If the temperature in the thermostat 5 amounts to T_1 , thermal-sensing type valve 13' will

operate automatically, then if the temperature in the thermostat 5 amounts to T_0 , the thermal-sensing type valves 7 and 20 will operate automatically. That is, while the piping 12 and the piping 14 are connected by method valve of thermal-sensing type 3 13' by a rise in heat, it ranks second and the piping 8 and the piping 6 are connected by thermal-sensing type valve 7', when the thermal-sensing type switching valve 20 closes, the hydrogen supply and hydrogen permeation side is separated. Start manipulation is automatically completed with the above.

[0058]Hydrogen purification can be performed by maintaining the inside of the thermostat 5 at the temperature beyond T_0 . At the time of hydrogen purification, the crude hydrogen supplied from the piping 8 is refined through the hydrogen permeable film 2, and high dull degree hydrogen is obtained from the piping 14. Here, it becomes possible by opening the valve 10 and discharging the gas in the hydrogen supply room 3 continuously or intermittently to process a lot of crude hydrogen over a long time. Nitrogen of sufficient quantity for the nitrogen storage tank 19 is filled up with the pressurization state during steady operation.

[0059]When suspending a device, where the valve 10 is closed, heating of the thermostat 5 must be suspended. If the temperature in the thermostat 5 is set to T_0 , the thermal-sensing type switching valve 20 and method valve of thermal-sensing type 3 7' will operate automatically, then if the temperature is set to T_1 , thermal-sensing type valve 13' will operate automatically. Namely, by temperature descent, while the thermal-sensing type switching valve 20 will be in an opened state, method valve of thermal-sensing type 3 7' will be in the state of connecting the piping 6 and the piping 22, it ranks second and method valve of thermal-sensing type 3 13' will be in the state of connecting the piping 16 and the piping 12. Thereby, the line of the piping 12, the hydrogen permeation room 4, the piping 21, the piping 9, the hydrogen supply room 3, the piping 6, and the piping 22 is connected from the piping 16.

[0060]As a result, the nitrogen gas by which control of flow was carried out by the 2-dollar valve 17 is introduced into the hydrogen permeation side space, further, it is introduced into the hydrogen supply side space via the piping 21, the thermal-sensing type switching valve 20, and the piping 9, and the residual gas of hydrogen permeable film 2 both-sides space is replaced by nitrogen. Then, even if the temperature in the thermostat 5 is less than T_c , the hydrogen permeable film 2 is not collapsed. The stopping operation of a hydrogen purification unit is automatically completed with the above. Supply of nitrogen is automatically ended, when the nitrogen storage tank 19 becomes empty. Then, what is necessary is just to make piping 22 long thinly enough like the piping 21 in the above-mentioned Embodiment 1, if it is inconvenient that the atmosphere flows in the hydrogen permeable film unit 1.

[0061]In this embodiment, since the both-sides space of the hydrogen permeable film 2 can be kept at the same pressure at the time of a stop of a hydrogen purification unit and stress unnecessary for a film is not applied while doing so the same effect as a 1st above-mentioned embodiment, a membranous life can be prolonged. And even if only

heating and a stop of the thermostat 5 can perform starting and the stop in connection with the hydrogen permeable film 2, therefore there is a trouble of electric system like a 1st embodiment, it can stop safely.

[0062]Hereafter, a 3rd embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention and a protective method for the same is described based on Drawings. Drawing 3 is a mimetic diagram showing the hydrogen permeable film use device in this embodiment, gives the same numerals to a 1st and 2nd above-mentioned embodiment and a corresponding component, and omits the explanation.

[0063]The hydrogen permeable film use device in this embodiment is used as the fuel cell power generation unit 26 with the system which supplies hydrogen, and let fundamental structure be the same thing as a 2nd embodiment in this system. In this embodiment, that the reformer 23 was installed in the hydrogen supply line differs from a 2nd embodiment first. In connection with this, the position of valve 7''' was moved to the raw materials and mineral-fuel supply line upstream of the reformer 23.

[0064]valve 7' -- ", 10'', while being considered as the right hand side of the thermal-sensing type valve, respectively and connecting these by the bypass piping 31, these valve 7' -- in order to operate ", 10'', it had composition which forms the thermos sensor 32 of the thermal-sensing type valve which detects the temperature of the combustion part 25 neighborhood located in the thermostat 5 outside in the combustion part 25 neighborhood.

[0065]Valve 7''' is used as the method valve of four, when the temperature of the thermos sensor 32 is more than T0, the piping 29, the piping 30, and the piping 22 and the piping 31 are connected, respectively, and when the temperature of the thermos sensor 32 is less than T0, the piping 22, the piping 29, and the piping 30 and the piping 31 shall be connected, respectively. On the other hand, valve 10''' is used as the method valve of three, when the temperature of the thermos sensor 32 is more than T0, the piping 9 and the piping 11 are connected, and when the temperature of the thermos sensor 32 is less than T0, the piping 31 and the piping 11 shall be connected.

[0066]Although valve 20'' and valve 13''' is a right hand side of the thermal-sensing type valve which carries out the same operation as a 2nd embodiment bordering on T0 to the temperature of the thermos sensor 32, this is also located out of the thermostat 5.

[0067]Each right hand side of these four thermal-sensing type valves is connected for the thermos sensor 32 which builds in the gas adsorption medium 33, and piping which is not illustrated, and is considered as the composition which operates simultaneously. T0 is set as a temperature a little lower than the temperature of the thermos sensor 32 at the time of steady operation here. T0 is set up from the temperature of the thermos sensor 32 in case the hydrogen permeable film 2 is Tc enough.

[0068]The numerals 24 and 25 are the combustion parts for heating the reformer 23 and the thermostat 5, and the numerals 27 are piping for piping and the numerals 28 for which air is introduced into the fuel cell power generation unit 26 to carry out exhaust air from the fuel cell unit 26.

[0069]Next, an operation method is explained.

[0070]the time of starting -- the right hand side 7 of a thermal-sensing type valve -- it is isolated by ", 10", 13", and the space which is open for free passage to the reformer 23 and the hydrogen permeable film unit 1 is filled with nitrogen of atmospheric pressure. this time -- right-hand-side 7' of a thermal-sensing type valve -- the piping 30 is connected to the piping 11 by ", 10" via the bypass piping 31. For this reason, raw materials and mineral fuel, such as methane, methanol, and gasoline, are supplied to the combustion parts 24 and 25 through these piping 30, 31, and 11 with a steam, and heat the reformer 23 and the thermostat 5.

[0071]if the temperature of the hydrogen permeable film 2 exceeds T_c and the temperature of the thermos sensor 32 reaches T_0 after that -- each right-hand-side 7' of a thermal-sensing valve -- ", 10", and 13 -- ", 20" operate all at once automatically. As a result, raw materials and mineral fuel are supplied to the reformer 23 through the piping 30, method valve of four 7", and the piping 29, and the mixed gas which uses as the main ingredients the hydrogen obtained by the steam reforming reaction etc. is led to the hydrogen supply room 3 through the piping 6.

[0072]It dissociates through the hydrogen permeable film 2, and the great portion of hydrogen contained in this is sent to the fuel cell power generation unit 26 through the piping 12, valve 13", and the piping 14, it reacts to the air supplied from the piping 27 here, and obtains electric power. The gas which did not penetrate the hydrogen permeable film 2 is supplied to the combustion parts 24 and 25 via the piping 9, method valve of three 10", and the piping 11, and is used for heating of the reformer 23 and the thermostat 5. Switching valve 20" has closed at this time, and the hydrogen supply and hydrogen permeation side is isolated.

[0073]In this way, it completes and start operation goes into steady operation. During steady operation, nitrogen of sufficient quantity for the nitrogen storage tank 19 is filled up with the pressurization state.

[0074]What is necessary is just to suspend heating of the thermostat 5, when suspending a device. if the temperature of the thermos sensor 32 descends and it amounts to T_0 -- each right-hand-side 7' of a thermal-sensing type valve -- ", 10", and 13 -- ", 20" operate all at once, and the line of the piping 12, the hydrogen permeation room 4, the piping 21, the piping 9, the hydrogen supply room 3, the piping 6, the reformer 23, the piping 29, and the piping 22 is connected from the piping 16. The nitrogen gas by which control of flow was carried out by the 2-dollar valve 17 is introduced into the hydrogen permeation and hydrogen supply side by this, and the both-sides space of the hydrogen permeable film 2 and the residual gas in the reformer 23 are replaced by nitrogen. Therefore, even if the temperature in the thermostat 5 is less than T_c after that, the hydrogen permeable film 2 is not collapsed. The stopping operation of the hydrogen supply line of a fuel cell power generation unit is automatically completed with the above. Supply of nitrogen is automatically ended, when the nitrogen storage tank 19 becomes empty. Here, if piping 22 is made long thinly enough, it can prevent enough the atmosphere flowing backwards and

flowing in the hydrogen permeable film unit 1 after this.

[0075]In the fuel cell system using a hydrogen permeable film, the gas discharged through the piping 9 from the hydrogen permeable film unit 1 contains combustible gas centering on hydrogen. This is usually used in order to warm the reformer 23 and the thermostat 5 2, i.e., a hydrogen permeable film. Therefore, in order to warm these at the time of starting of a device, even when obtaining with the temperature of the hydrogen permeable film 2 and it is less than T_c , it is necessary to supply this combustible gas to the combustion parts 24 and 25. This example is considered as the composition in consideration of the above-mentioned situation.

[0076]In this embodiment, while doing so the same effect as a 1st and 2nd above-mentioned embodiment, Since residual gas, such as methanol in the reformer 23 and water, is also simultaneously removable in the case of a device stop by having arranged valve 7" to the raw-materials-and-mineral-fuel supply line, i.e., the upper stream of the reformer 23, these adhere on the surface of a reforming catalyst, and do not reduce the performance of a catalyst. It can perform operating many valves simultaneously easily by using the thermal-sensing valve using a gas adsorption medium like this embodiment. In this case, if it is a place in which a thermos sensor does not necessarily need to be located in the thermostat 5 and which has the temperature and a certain relation of the hydrogen permeable film 2, it is possible to install [position / prompt / detectable] freely a stop of a position and a device suitable for manufacture or maintenance.

[0077]Hereafter, a 4th embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention and a protective method for the same is described based on Drawings. Drawing 4 is a mimetic diagram showing the hydrogen permeable film use device in this embodiment, gives the same numerals to the above-mentioned 1st - a 3rd embodiment, and a corresponding component, and omits the explanation.

[0078]The hydrogen permeable film use device in this embodiment is used as the fuel cell power generation unit 26 with the system which supplies hydrogen, and let fundamental structure be the same thing as a 3rd embodiment in this system.

[0079]the valve 7 . which each of ", 13", 35" is the right hand sides of a thermal-sensing type switching valve, and operates bordering on T_0 to the temperature of the thermos sensor 32, among these 7 -- ", 13" are considered as the composition whose temperature of the thermos sensor 32 the temperature of the thermos sensor 32 will be in an opened state by more than T_0 , and will be in a closed state by less than T_0 . On the other hand, valve 35" is considered as the composition whose temperature of the thermos sensor 32 the temperature of the thermos sensor 32 will be in an opened state by less than T_0 , and will be in a closed state by more than T_0 . The piping 36 has led to the air supply line, and it is considered as controllable composition using the needle valve etc. so that a suitable flow may be obtained, when valve 35" is an opened state. The piping 28 is connected to these combustion parts 24 and 25 so that the exhaust air containing hydrogen and oxygen from the fuel cell power generation unit 26 can be used as fuel of the combustion parts 24 and 25.

[0080]Next, an operation method is explained.

[0081]Valve 7", 13" is made into a closed state at the time of starting, the hydrogen supply side space is filled by the atmosphere of atmospheric pressure, and the hydrogen permeation side space is held at the vacuum. What is necessary is just to heat the thermostat 5 1, i.e., a hydrogen permeable film unit, using the combustion part 25 to start a device.

[0082]If the temperature of the hydrogen permeable film 2 exceeds T_c and the temperature of the thermos sensor 32 reaches T_0 after that, valve 7" as a right hand side of a thermal-sensing type valve and 13" will be in an opened state automatically, and valve 35" will be in a closed state. As a result, the mixed gas which uses as the main ingredients the hydrogen which raw materials and mineral fuel were supplied to the reformer 23 through right-hand-side 7" of the piping 30 and a thermal-sensing type valve and the piping 29, and was obtained by the steam reforming reaction etc. is led to the hydrogen supply room 3 through the piping 6. It dissociates through the hydrogen permeable film 2, and the great portion of hydrogen contained in this is sent to the fuel cell power generation unit 26 through right-hand-side 13" of the piping 12 and a thermal-sensing type valve, and the piping 14, and it is used for power generation.

[0083]The gas which did not penetrate the hydrogen permeable film 2 is supplied to the combustion parts 24 and 25 via the piping 9, and is used for heating of the reformer 23 and the thermostat 5. In this way, it completes and start operation goes into steady operation.

[0084]What is necessary is just to suspend heating by the combustion part 25, when suspending a device. If the temperature of the thermos sensor 32 descends and it amounts to T_0 , right-hand-side 7" of a thermal-sensing type valve and 13" will be closed automatically, and 35" will open them automatically. While the atmosphere is introduced from the piping 36 and driving out the gas in the hydrogen supply room 3 by this, hydrogen of the hydrogen permeation side space is also removable. Under the present circumstances, since the hydrogen penetrated in the hydrogen supply side surface of the hydrogen permeable film 2 reacts to oxygen in the atmosphere and is consumed, hydrogen of the hydrogen permeation side space is more promptly [than the case where nitrogen is introduced like a 3rd above-mentioned embodiment] removable. Therefore, even if the temperature in the thermostat 5 is less than T_c after that, the hydrogen permeable film 2 is not collapsed. The stopping operation of a hydrogen feed system is automatically completed with the above.

[0085]In this embodiment, while doing so the same effect as the above-mentioned 1st - a 3rd embodiment, the exhaust air containing hydrogen and oxygen from the fuel cell power generation unit 26 can be further used as fuel of the combustion parts 24 and 25.

[0086]In the hydrogen permeable film use device in each of above-mentioned embodiments, it is also possible at the time of a stop of a device to exhaust the hydrogen supply room 3 and the hydrogen permeation room 4, i.e., the space of hydrogen permeable film 2 both sides, by an exhaust means, and to remove hydrogen. In this case, if it is after hydrogen removal, even if the temperature in the thermostat 5 will be less than T_c , a hydrogen permeable film is not collapsed too. The following can be considered as an example of

composition of having such an exhaust means.

[0087]In the case of a 1st above-mentioned embodiment, it can have composition which does not provide the thermal-sensing type switching valve 15, the piping 16 and 18, the needle valve 17, and the nitrogen storage tank 19 concerning nitrogen supply, the exhaust means of a pump etc. can be established downstream from the piping 21, and the space of hydrogen permeable film 2 both sides can be exhausted by an exhaust means. While similarly using thermal-sensing type 3 method valve 13' concerning nitrogen supply as the thermal-sensing type switching valve 13 in the case of a 2nd embodiment, It can have composition which does not form the piping 16 and 18, the needle valve 17, and the nitrogen storage tank 19, the exhaust means of a pump etc. can be provided downstream from the piping 22, and the space of hydrogen permeable film 2 both sides can be exhausted by an exhaust means. While similarly using thermal-sensing type 3 method valve 13'' concerning nitrogen supply as the thermal-sensing type switching valve 13 in the case of a 3rd embodiment, It can have composition which does not form the piping 16 and 18, the needle valve 17, and the nitrogen storage tank 19, the exhaust means of a pump etc. can be provided downstream from the piping 22, and the space of hydrogen permeable film 2 both sides can be exhausted by an exhaust means.

[0088]

[Effect of the Invention]According to a hydrogen permeable film use device of this invention, and a protective method for the same, the following effects are done so.

- (1) Starting and the method of stopping can be provided in a hydrogen permeable film use device, without depending on electric control.
- (2) Thereby, the energy efficiency of a device can be raised.
- (3) It can be made to stop, without furthermore, collapsing a hydrogen permeable film, even if the heating machine style of a hydrogen permeable film stops suddenly according to a certain trouble.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a mimetic diagram showing a 1st embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention, and a protective method for the same.

[Drawing 2]It is a mimetic diagram showing a 2nd embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention, and a protective method for

the same.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram showing a 3rd embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention, and a protective method for the same.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram showing a 4th embodiment of a hydrogen permeable film use device concerning this invention, and a protective method for the same.

[Drawing 5] It is a sectional view showing the thermal-sensing valve in this invention.

[Drawing 6] It is a sectional view showing the thermal-sensing valve in this invention.

[Description of Notations]

1 Hydrogen permeable film unit

2 Hydrogen permeable film

3 Hydrogen supply room

4 Hydrogen permeation room

5 Thermostat

6 Piping

7 Thermal-sensing type switching valve (thermal-sensing valve)

Method valve of 7' thermal-sensing type 3 (thermal-sensing valve)

The right hand side of a 7" thermal-sensing type switching valve

The right hand side of the method valve of 7"" thermal-sensing type 4

8 Piping

9 Piping

10 Switching valve

The right hand side of the method valve of 10" thermal-sensing type 3

11 Piping

12 Piping

13 Thermal-sensing type switching valve

Method valve of 13' thermal-sensing type 3

The right hand side of a 13" thermal-sensing type switching valve

The right hand side of the method valve of 13" thermal-sensing type 3

14 Piping

15 Thermal-sensing type switching valve

16 Piping

17 2-dollar valve

18 Piping

19 Nitrogen storage tank

20 Thermal-sensing type switching valve

The right hand side of a 20" thermal-sensing type switching valve

21 Piping 22 Piping

23 Reformer

24 Combustion part

25 Combustion part

Japanese Publication number : 2003- 334417A

26 Fuel cell power generation unit

27 Piping

28 Piping

29 Piping

30 Piping

31 Bypass piping

32 The thermos sensor of a thermal-sensing type valve

33 Gas adsorption medium

34 Piping

The right hand side of a 35" thermal-sensing type switching valve

36 Piping

[Translation done.]